N° d'enregistrement
au CNRS

AO 11898

Article Principal
recouvrant en Partie

la THESE présentée
pour l'obtention
du titre de DOCTEUR INGENIEUR
à l'UNIVERSITE DE PARIS VI

par Melle Marie-Edwige LENGAGNE
Ingénieur INSCIR

Sujet de la Thèse : Jaunissement du Jute :
Etude et Prévention

Soutenue le 12 Mars 1975
devant la Commission d'Examen composée de :

MM.	le Professeur G. CHAMPETIER	Président
	le Professeur Cl. QUIVORON	Examinateur
	A. PARISOT	Rapporteur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

JAUNISSEMENT DU JUTE : ETUDE ET PREVENTION

par

Marie-Edwige LENGAGNE

Institut Textile de France – Laboratoire de Boulogne

Mots clés :

Jaunissement	Propriété chimique
Jute	Propriété mécanique
Lumière	Structure chimique
Lignine	Degré de blanc
Traitement chimique	Chlorite de sodium
Morphologie	Sulfite

RESUME

Ce travail consiste à étudier les causes du phénomène du jaunissement rapide du jute sous l'action de la lumière et à préciser le rôle particulier joué par la lignine.

Un traitement de délignification permet d'obtenir une matière blanche qui, malgré une absence complète de lignine, conserve un aspect fibreux et présente une résistance mécanique notable. En outre cette matière reste blanche après exposition aux U.V.

Nous avons suivi, au cours de ce traitement, l'évolution des propriétés chimiques et mécaniques des fibres, de leur structure et de leur comportement à la lumière. Des essais au stade pilote ont été également réalisés.

Nous nous sommes aussi efforcés de lutter contre les causes du jaunissement sans affecter la structure de la matière. La méthode consiste à créer des composés colorés à partir des fonctions phénoliques de la lignine restée en place, de manière à empêcher leur transformation en structures quinoniques intervenant dans le jaunissement.

SUMMARY

The purpose of this work is to study what are the causes of jute yellowing under exposition to light. A particular attention is paid to the fibers lignin contents.

A delignification treatment allows to obtain a white material which, despite a complete lack of lignin, keeps its fibrous aspect with a noticeable mechanical strenght. Moreover, this material remains white after UV irradiation.

The evolution of the fibres chemical and mechanical properties, their structure and behaviour under light irradiation are studied during the treatment. Pilot-plant trials were also done.

Efforts were exerted to provent yellowing, without affecting jute structure. The method consists in creating coloured compounds from the phenolic groups of the lignin left in its original place, so as to preventing their transformation in quinonic groups which play a part in jute yellowing.

UNIV. LEIDEN BIBL.

INTRODUCTION

Les nouveaux marchés sur lesquels le jute s'est récemment introduit, celui de l'ameublement en particulier, exigent une bonne stabilité coloristique des matériaux mis en oeuvre ; aussi cette étude a-t-elle pour but de définir des traitements propres à remédier au phénomène de jaunissement habituel au jute exposé à la lumière. Cette altération nuit au bon aspect des tissus de jute écru ou blanchi et modifie même les coloris des articles teints.

★

PREMIERE PARTIE

JAUNISSEMENT DU JUTE A LA LUMIERE

Dans un premier temps, nous avons rassemblé les résultats acquis par tous ceux qui, par des approches très diverses du phénomène, se sont efforcés d'en démonter les mécanismes et d'en déterminer les causes. L'existence de multiples possibilités de liaisons entre les divers constituants du jute ne permet pas d'attribuer définitivement à un seul de ceux-ci la responsabilité du jaunissement. La plupart de ces résultats tendent néanmoins à montrer que la lignine joue certainement un très grand rôle [1 à 46].

Les moyens d'action envisagés peuvent être sensiblement divisés en deux groupes.

- Des méthodes de blanchiment qui consistent en une élimination de la lignine. Ce sont les seules qui jusqu'à présent aient fait l'objet de réelles applications industrielles, mais elles ne donnent pas encore entière satisfaction [47 à 53].
- Des méthodes de protection sans élimination de matière [54 à 64]. Ayant décelé un certain nombre de fonctions chimiques qui pourraient être responsables du jaunissement (fonctions aldéhydiques des chaînes cellulosiques, structures phénoliques de la lignine), on a essayé de les neutraliser tout en les laissant en place dans la structure des fibres.

A ce groupe appartiennent aussi des traitements qui consistent en un apport de substances protectrices : composés métalliques, produits organiques, résines, certains colorants.

En raison du manque réel d'efficacité, ces méthodes ne donnent lieu à aucune exploitation industrielle.

★

DEUXIEME PARTIE

EVOLUTION DE LA MATIERE AU COURS D'UN PROCESSUS DE BLANCHIMENT

1 – MATERIAUX EXPERIMENTES

Le jute utilisé est sous forme de filasse, de fil ou de tissu. Deux lavages sont effectués en soxhlet pendant 8 h chacun, avec de l'eau, puis avec un mélange alcool-benzène (1-2). Ils purifient les fibres avant tout autre traitement pour lequel on dispose alors d'une matière de référence mieux définie.

2 – ETUDE EXPERIMENTALE DU JAUNISSEMENT

Nous avons réalisé deux types d'exposition en utilisant :

- soit le xénotest : cet appareil émet une radiation dont le spectre est voisin de celui de la lumière solaire
- soit des lampes germicides TUV Philipps qui émettent plus particulièrement la radiation 2537 Å dans l'ultra-violet.

Les caractéristiques colorimétriques des échantillons sont évaluées à partir des courbes obtenues par spectrophotométrie dans le visible. On peut chiffrer ainsi le degré de blanc d'un échantillon et par suite la variation de sa valeur résultant d'une irradiation [65, 66].

3 – PROCESSUS DE BLANCHIMENT

3.1 – Schéma directeur

3.1.1 – Description

L'hypothèse de travail qui nous a guidés était de préparer une cellulose de jute parfaitement délignifiée pour :

- fabriquer une matière blanche de référence
- vérifier si une telle cellulose jaunit ou non par exposition à la lumière ou à une radiation UV
- vérifier si la matière ainsi obtenue conserve un aspect fibreux possédant des propriétés textiles.

Nous avons essayé d'appliquer au jute le procédé de blanchiment emprunté à une étude de V. BOSSUYT [67] consacrée à la délignification des fibres de lin écru. Ce procédé qui a déjà été employé avec succès pour la comparaison des fibres de coton et de lin [68] comprend les opérations suivantes.

a.- DEBOUILLISSAGE

La matière est débouillie par une solution aqueuse de soude à 10 g/l, pendant 30 mn à 90° C. Elle est ensuite rincée abondamment jusqu'à neutralité et soumise, sans séchage intermédiaire à la délignification proprement dite.

b.- TRAITREMENTS DE DELIGNIFICATION

Chacun d'eux comporte deux phases successives, séparées par des rinçages abondants, avec les solutions suivantes :

- chlorite de sodium $NaClO_2$ en solution aqueuse à 3 g/l pendant 1 h à 65°C (pH 4,5)
- sulfite de sodium Na_2SO_3 en solution aqueuse à 20 g/l pendant 1 h à ébullition (pH 9).

La délignification du lin nécessite trois traitements complets.

3.1.2 – Importance des différentes phases

a.- DEBOUILLISSAGE

L'action des traitements alcalins sur la fibre de jute se traduit par des modifications de l'aspect extérieur : les fibres deviennent plus douces au toucher et prennent une couleur plus foncée. Parmi tous les composés alcalins étudiés en faisant varier différents paramètres : rapport de bain, concentration, température, durée de traitement, la soude entraine la plus forte freinte ainsi qu'une diminution importante de la teneur en lignine [69]. En plus de l'élimination partielle des hémicelluloses et des pectines [70], la soude provoque l'hydrolyse des liaisons ester entre les groupes hydroxyle de la lignine et les groupes carboxyle des acides uroniques [7-71]. Ceci rend plus facile l'attaque de la lignine résiduelle par les agents de délignification employés ultérieurement et explique pourquoi la plupart des procédés de blanchiment utilisés comportent une phase de débouillissage préliminaire. Il faut cependant noter que les propriétés mécaniques des fibres peuvent être assez profondément modifiées : si la résistance à sec ne décroît que lentement lorsque la concentration en soude est inférieure à 5 %, la résistance au mouillé est affectée, même aux faibles concentrations [69]. Pour des concentrations supérieures à 6 %, la fibre traitée à froid présente des phénomènes de frisure [72, 73].

b.- PHASE CHLORITE

– SUR DES FIBRES

L'action de $NaClO_2$ sur les fibres cellulosiques a été souvent étudiée conjointement à celle de ClO_2 puisque les solutions acides de chlorite libèrent par dismutation du bioxyde de chlore dont l'action se superpose à celle de chlorite. Mais HEFTI a montré qu'il existe d'autres formes de décomposition des solutions aqueuses de $NaClO_2$ [74].

Outre le pH, plusieurs autres paramètres influencent l'action des solutions de chlorite : concentration, nature et concentration de l'activateur et du stabilisateur éventuels, température, durée du traitement [75, 76, 77]. Le plus souvent, dans les conditions de pH acide où s'effectue le blanchiment, le chlorite de sodium n'entraîne pas de dégradation marquée de la chaîne cellulosique [78]. Sa capacité d'oxydation se porte surtout sur les substances incrustantes.

– SUR LA LIGNINE

GIANOLA [79] a montré que le chlorite agit notamment sur les structures phénoliques. L'oxydation provoque la formation de quinone et s'accompagne d'autres modifications chimiques : diminution de fonctions méthoxyle et hydroxyle au profit de fonctions carbonyle, introduction de chlore dans les molécules, formation de fonctions acides car l'oxydation peut finalement briser certains cycles benzéniques en molécules d'acides simples (oxalique, maléique).

LINGREEN et NILSON [80] ont étudié l'action de CLO_2^- et ClO_2 sur la vanilline et sur des substances modèles de la lignine pour rechercher des schémas d'oxydation.

c.- PHASE SULFITE

Selon GIANOLA [79], les produits qui résultent de l'oxydation de la lignine par $NaClO_2$ et ClO_2 présentent une grande sensibilité vis-à-vis des réactifs alcalins. La molécule de lignine oxydée se rompt en molécules de poids moléculaire plus faible, solubles, présentant notamment des fonctions acide et phénol libres.

Ceci justifie l'emploi de solutions alcalines de soude, de carbonate, de phosphate, de sulfite, postérieurement au traitement d'oxydation par le chlorite de Na, que mettent généralement en oeuvre les moyens de blanchiment utilisés par l'industrie ou certains brevets récents.

3.2 – Etude de différents paramètres

3.2.1 – Température

Si les traitements au chlorite sont effectués pendant 1 h à 65-70°C comme le préconise la méthode, quatre traitements complets de délignification, et non pas trois comme dans le cas du lin, sont nécessaires pour obtenir du jute parfaitement blanc. Afin de réduire ce nombre, nous avons activé le processus en utilisant une température plus élevée : elle passe en 1 h de 25 à 90°C et elle y est maintenue encore pendant 1 h. La progressivité du chauffage diminue les risques de décomposition prématurée du chlorite. Les autres conditions opératoires ne sont pas modifiées. Le rapport de bain est de 50/1. Dans ces conditions, trois délignifications suffisent pour conférer à la matière une blancheur homogène. Ce programme de température sera donc utilisé pour tous les traitements «chlorite» effectués ultérieurement.

3.2.2 – Traitement supplémentaire d'acidage

Un acidage effectué après le débouillissage en milieu sodique est destiné à neutraliser et à rendre solubles certaines fractions de lignine alcaline, de manière à réduire le nombre des délignifications. On traite le tissu débouilli avec une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 % pendant 1 h à ébullition, puis on rince abondamment avant de poursuivre les traitements de délignification.

L'acidage entraîne un léger éclaircissement de la couleur du jute, qui avait bruni lors du débouillissage. Mais ceci ne se répercute pas sur l'évolution du blanchiment : trois délignifications restent nécessaires pour blanchir parfaitement le tissu.

Après chaque traitement, le pourcentage de matière résiduelle par rapport à la matière initiale montre que l'acidage provoque une freinte supplémentaire. Il ne parait donc pas souhaitable d'introduire ce traitement dans le processus de blanchiment.

3.3 – Applications et analyses

3.3.1 – Essais réalisés sur filasse

a.- MODE OPERATOIRE ET OBSERVATIONS

La filasse de jute est préalablement lavée et séchée comme indiqué en 1.2. Les traitements de délignification sont effectués dans un réacteur muni d'un dispositif d'agitation, d'un thermomètre et d'un réfrigérant. Le rapport de bain est de 50/1. On suit l'ensemble des conditions expérimentales décrites en 3.1, sauf en ce qui concerne les conditions de température du traitement chlorite, pour lequel le programme de température défini en 3.2 est utilisé.

La progression de la délignification se manifeste par des changements dans l'aspect des fibres. Celles-ci, beiges à l'état initial, brunissent au cours du débouillissage alcalin, puis deviennent jaune clair après le premier traitement chlorite à 3 g/l. Il semble que ces deux traitements agissent de façon homogène sur la matière et que, s'il y a détérioration, celle-ci affecte l'ensemble de la matière. Par la suite, les autres traitements «chlorite» et «sulfite» alternés diminuent la longueur des fibres et éclaircissent progressivement leur couleur, mais ces évolutions se font de manière hétérogène. Des zones parfaitement blanches, mais où la solidité est réduite, voisinent avec des paquets de fibres non blanchies qui présentent plus de tenue au toucher. Une certaine quantité de matière provenant de zones détériorées est éliminée sous forme de courts fragments (quelques mm de long) dans les solutions de réaction et dans les eaux de rinçage. Il faut attendre la troisième délignification pour que la matière résiduelle soit partout parfaitement blanche. Malgré les altérations observées, elle n'est cependant pas réduite à l'état de cellules individuelles ; celles-ci sont souvent encore organisées en fibres constituant des faisceaux de quelques cm de long, offrant une certaine solidité notamment après séchage.

b.- ANALYSE DE LA MATIERE RESIDUELLE

Principe des dosages et mode opératoire

– *LIGNINE SULFURIQUE*

Malgré les objections que nous avons soulevées quant à la pureté de la «lignine» isolée au moyen de la méthode à l'acide sulfurique, nous utilisons celle-ci toutes les fois où un dosage comparatif s'impose, en raison de sa bonne reproductibilité [81].

– *PENTOSANES*

Le terme d'hémicelluloses recouvre un certain nombre de substances caractérisées par leur insolubilité relative dans l'eau, leur solubilité dans les solutions alcalines et par leur facile hydrolyse par les acides. La multiplicité des structures de base et des degrés de condensation rend leur analyse complexe.

On distingue généralement les acides uroniques, comme l'acide glucuronique et l'acide galacturonique, des autres composés appartenant soit au groupe des pentosanes $(C_5H_8O_4)_n$, comme le xylane, soit à celui des hexosanes $(C_6H_8O_5)_n$, comme le mannane [70, 82, 83].

On réalise habituellement l'extraction des hémicelluloses par des traitements à la soude, elles sont ensuite précipitées par neutralisation et addition d'alcool ; cependant, on obtient alors un précipité gélatineux difficile à isoler qui se prête mal à des déterminations quantitatives. On peut d'autre part aussi évaluer séparément certains des composés : les acides [82], les sucres [7]. Si on considère les résultats de l'analyse du jute publiés par McMILLAN et Coll [69], on peut admettre que la teneur en pentosanes (composés notamment de xylanes) est représentative de l'évolution des hémicelluloses. Plusieurs méthodes ont été proposées pour ce dosage [84]. Toutes reposent sur le même principe : transformation des pentosanes en

furfural par distillation en présence d'acide chlorhydrique de concentration déterminée, suivant le principe de TOLLENS. Il y a d'abord hydrolyse des pentosanes en pentoses $(C_5H_8O_4)_n$ + n $H_2O \longrightarrow nC_5H_{10}O_5$, puis transformation de ces sucres en furfural avec élimination d'eau $C_5H_{10}O_5 \longrightarrow C_5H_4O_2 + 3\ H_2O$. Toutes ces méthodes diffèrent seulement par le mode de dosage du furfural et l'évaluation subséquente des pentosanes. On note, en particulier, une méthode colorimétrique à l'orcinol, une méthode pondérale à la dinitro 2–4 phénylhydrazine, enfin une méthode volumétrique par le mélange bromure-bromate que nous utiliserons. En milieu acide, il se produit d'abord $5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_2 \nearrow + 3H_2O$. $2Br_2$ réagissent ensuite sur une molécule furfural selon une réaction dont la nature exacte n'est pas encore déterminée. En ajoutant IK dans la solution, le brome en excès provoque un dégagement d'iode qui est ensuite dosé par une solution de thiosulfate.

– RESULTATS

Les résultats des différentes analyses sont illustrés par la Fig. 1. L'évolution du pourcentage de fibres résiduelles par rapport à la matière initiale est très progressive, de même que celle de leur teneur en pentosanes. Par contre, la teneur en lignine sulfurique chute très brusquement au cours de la deuxième délignification et se stabilise à un taux très faible (moins de 0,5 %).

Ces résultats montrent que les fibres ne subissent pas seulement une élimination de lignine, mais d'autres altérations qui se poursuivent même lorsque la teneur en lignine demeure stationnaire.

c.- ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

Cette étude utilise la technique de microoxydation par le nitrobenzène en milieu alcalin, selon la méthode de PEPPER [85].

Des aldéhydes aromatiques sont libérés par suite de l'attaque de la lignine contenue dans le jute et permettent ainsi de se faire une idée de la nature des unités qui constituent la macromolécule de lignine.

– MICROOXYDATION

50 mg de matière, 0,06 cm^3 de nitrobenzène, 1 cm^3 de NaOH 2N sont placés dans une microbombe qui est ensuite soigneusement fermée. On réalise un chauffage régulier à 160°C, pendant lequel il faut agiter la bombe de temps en temps pour en homogénéiser le contenu. Après 2 heures 30 de chauffage, on laisse la bombe refroidir à l'air libre avant de la mettre 10 mn dans un réfrigérateur. Après ouverture de la bombe son contenu est transvasé dans un tube de centrifugeuse ainsi que l'eau distillée ayant servi à son rinçage. La centrifugation dure 15 mn à 3.500 tr/mn. On prélève à la pipette la solution surnageante et on l'acidifie à pH 4 par HCl 6N saturé de $(NH_4)_2SO_4$. On extrait cette solution par 3 cm^3 de chloroforme à 3 reprises ; après que ces fractions aient été rassemblées, on balaie par un léger courant d'azote la surface du chloroforme pour le faire évaporer. Le résidu sec est repris par 0,1 cm^3 d'éthanol. Ceci constitue la solution qui sera prélevée et injectée dans la colonne du chromatographe.

– CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE

L'appareil utilisé est le modèle Aerograph 1520 comportant un détecteur à ionisation de flamme. La colonne utilisée a les caractéristiques suivantes : tube inox de longueur de 3 m et de diamètre extérieur 3 mm, son remplissage est constitué de chromosorb W (granulométrie entre 80 et 100 mesh), lavé à l'acide et traité au diméthylchlorosilane de manière à être le plus inerte possible. L'imprégnation est faite avec 10 % de phase stationnaire apolaire silicone SE 30. Les solutions de produits à analyser sont injectées directement dans la colonne dont la température la plus favorable à l'analyse paraît être 170°C isotherme.

– ANALYSE SUR JUTE ECRU

En plus des pics d'aldéhydes aromatiques attendus : vanilline, parahydroxybenzaldéhyde (épaulement), syringaldéhyde, le chromatogramme fait apparaître les pics du gaïacol et du phénol ainsi que ceux d'autres composés que nous n'avons pu identifier.

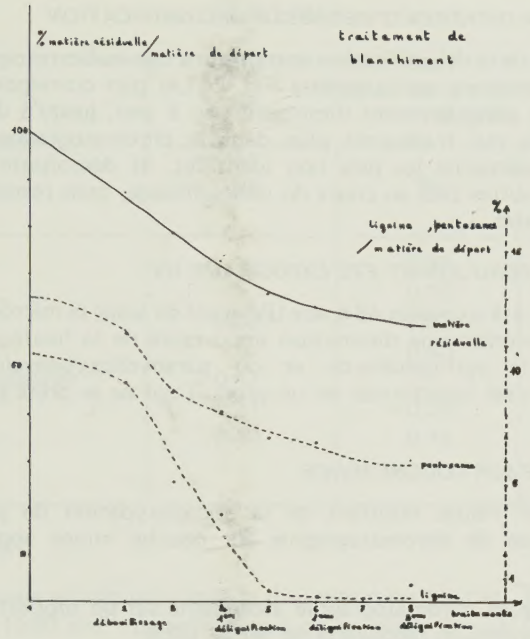

% matière résiduelle / matière de départ
traitement de blanchiment
100
50
0
lignine, pentosanes / matière de départ
matière résiduelle
pentosanes
lignine
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
débouillissage
1ère délignification
2ème délignification
3ème délignification
traitements

Fig. 1

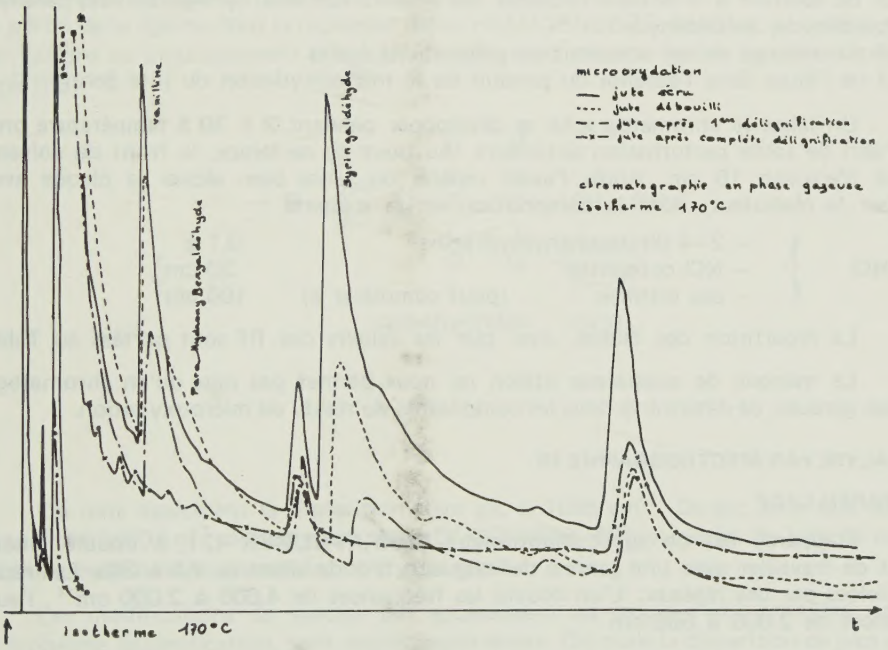

microoxydation
jute écru
jute débouilli
jute après 1ère délignification
jute après complète délignification
chromatographie en phase gazeuse
isotherme 170°C
gaïacol
vanilline
Para-hydroxy Benzaldéhyde
Syringaldéhyde
isotherme 170°C
t

Fig. 2

– *ANALYSE DU JUTE A DIFFERENTS DEGRÉS DE DELIGNIFICATION*

L'avancement de la délignification entraîne une diminution progressive des quantités de substances mises en évidence sur le spectre Fig. 2. Les pics correspondant à des composés aldéhydiques identifiés précédemment diminuent peu à peu, jusqu'à disparaître totalement ; ainsi la syringaldéhyde qui n'apparaît plus dans le chromatogramme du jute totalement délignifié. En ce qui concerne les pics non identifiés, ils décroissent dans des proportions voisines de celles des autres pics au cours du débouillissage, mais restent stables au cours des délignifications ultérieures.

– *ANALYSE DU JUTE ECRU AYANT ETE EXPOSE AUX UV*

Les fibres ont été exposées 48 h aux UV avant de subir la microoxydation. L'ensemble du chromatogramme montre une diminution importante de la hauteur des pics et la disparition de ceux de la syringaldéhyde et du parahydroxybenzaldéhyde. Au cours de l'exposition, la lignine s'est transformée en un produit qui ne se prête plus au mode d'analyse choisi.

– *CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE*

Pour examiner l'éluat résultant de la microoxydation du jute écru, on a utilisé également une méthode de chromatographie sur couche mince applicable aux aldéhydes aromatiques [86].

· On travaille en chromatographie ascendante sur un support inerte composé d'une plaque d'aluminium recouverte de gel de silice.

Le solvant est un mélange de

– n hexane	100 cm^3
– alcool isoamylique $CH_3\ (CH_2)_4\ OH$	16 cm^3
– acide acétique	0,25 cm^3

Sur la ligne de base tracée à 2 cm du bord inférieur, on fait les dépôts suivants :

– 1 µl de solution à 1 % dans l'éthanol des étalons vanilline, syringaldéhyde, parahydroxybenzaldéhyde, anisaldéhyde
– 2 µl du mélange de ces solutions en proportions égales
– 2 µl de l'éluat dans l'éthanol du produit de la microoxydation du jute écru.

On laisse le chromatographe se développer pendant 2 h 30 à température ordinaire et à l'abri de toute perturbation extérieure. Au bout de ce temps, le front du solvant s'est déplacé d'environ 16 cm. Après l'avoir repéré, on laisse bien sécher la plaque avant de vaporiser le révélateur, dont la composition est la suivante :

HCl	– 2–4 dinitrophénylhydrazine		0,1 g
	– NCl concentré		30 cm^3
	– eau distillée	(pour compléter à)	100 cm^3

La répartition des taches, ainsi que les valeurs des Rf sont portées au Tableau I.

Le manque de substances étalon ne nous permet pas plus qu'en chromatographie en phase gazeuse, de déterminer tous les composants du résidu de microoxydation.

D) ANALYSE PAR SPECTROGRAPHIE IR

– *APPAREILLAGE*

L'appareil est un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 421, à double faisceau. Il permet de travailler avec une gamme de longueurs d'onde allant de 2,5 à 20µ. Les radiations sont isolées par des réseaux. L'un couvre les fréquences de 4.000 à 2.000 cm^{-1}, l'autre les fréquences de 2.000 à 550 cm^{-1}.

Le faisceau de référence traverse une pastille de KBr pur, tandis que le faisceau de mesure traverse une pastille contenant 2 mg de substance à étudier dans 300 mg de KBr.

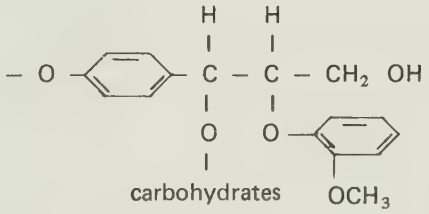
TABLEAU I

Substance étalon	Produit de la microoxydation du jute		
	Rf	Rf	Couleur des taches révélées
		0,83	Beige
		0,74	Violet
Anisaldéhyde	0,62	0,62	Orange vif
		0,60	Beige (trace)
Parahydroxybenzaldéhyde	0,47		
Vanilline	0,31	0,32	Marron
Syringaldéhyde	0,14	0,14	Marron

– *RESULTATS* (Fig. 3)

Le débouillissage alcalin provoque la disparition du pic des $\diagdown C = O \diagup$ à 1720 cm^{-1}, ainsi que celle d'un pic à 1230 cm^{-1} caractéristique de la liaison C – O. Cette double disparition est liée notamment à la rupture de ponts ester $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-$ entre les groupes hydroxyle de la cellulose et les groupes acide des hémicelluloses lors de la dissolution de celles-ci en milieu alcalin.

Le pic à 1230 cm^{-1} est également associé à la vibration C – O de groupes phénol ou de groupes éther d'alkyl-aryl [87]. Sa disparition peut donc être liée à la mise en solution d'une partie de la lignine dont la molécule, selon FREUDENBERG, contient un certain nombre de ces liaisons et simultanément à la rupture de liaisons entre la lignine et des carbohydrates du type [88].



On note également la disparition d'un pic à 1605 cm^{-1}. Ce pic, ainsi que les pics à 1720 cm^{-1} et 1490 cm^{-1} différencient selon O' CONNOR [89] le spectre du jute de ceux des autres fibres cellulosiques comme le coton et la ramie.

Les modifications du spectre qui apparaissent au terme d'une première, et même d'une troisième délignification, sont moins importantes. On note la disparition de pics à 1490, puis à 1450 cm^{-1} liée vraisemblablement à l'élimination progressive de lignine, donc de structures aromatiques.

Fig. 3 — Longueur d'ondes en μ — Fréquence en cm^{-1}

En fait, l'évolution se situe moins au niveau de l'existence des pics considérés individuellement qu'à celui des massifs qu'ils constituent. L'importance croissante du massif de pics compris entre 900 et 1200 cm^{-1} par rapport au reste du spectre est, à cet égard, remarquable. La comparaison du spectre de la ramie avec celui du jute complètement délignifié (Fig. 4) montre qu'on est alors en présence de cellulose pure. Le passage de la cellulose I à la cellulose II par mercerisation se traduit sur le plan spectral par la diminution des pics à 1427 cm^{-1}, 1278 cm^{-1} et 700 cm^{-1} et par l'augmentation du pic à 895 cm^{-1} [90]. Dans le spectre de la cellulose extraite du jute, l'importance du pic à 1427 cm^{-1} et du pic à 896 cm^{-1} montre que c'est une matière intermédiaire entre la cellulose I et la cellulose II.

L'exposition de la fibre pendant 48 heures à une radiation UV qui provoque une variation sensible de sa couleur se traduit sur le spectre de la matière écrue par une moins bonne définition des pics. Dans le cas de la matière totalement délignifiée. L'irradiation ne provoque aucune modification de ce type.

3.3.2 — Essais réalisés sur tissu

Le mode opératoire est le même que celui utilisé pour le traitement de la filasse.

Les résultats obtenus, tant pour le pourcentage de freinte à chaque phase de la délignification que pour la teneur en lignine de la matière résiduelle sont voisins de ceux obtenus précédemment.

a.- MESURE DU DEGRÉ DE POLYMÉRISATION

La mesure du degré de polymérisation viscosimétrique par la méthode à la cuprié-thylène diamine (norme NF T 120 005, Mars 1953) est une bonne caractéristique de l'état de la cellulose [91]. Les valeurs du DP correspondant au début de la délignification ne sont pas significatives car ces échantillons présentent un insoluble relativement important dans la cuprié-thylène diamine.

Au-delà de la première délignification qui correspond à la valeur maximum du DP sur la courbe expérimentale (Fig. 5) les valeurs du DP s'alignent sur une droite, qui, si on la prolonge, coupe virtuellement l'axe du degré de polymérisation vers 1500, valeur qui peut être considérée comme proche de la valeur réelle du DP de la cellulose non dégradée, telle qu'elle se présente dans le jute écru. Cette valeur de 1500 paraît faible par rapport aux valeurs trouvées dans le cas du lin et du coton natifs ($>$ 3000). L'allure décroissante de la partie rectiligne de la courbe montre que, parallèlement à sa purification, la cellulose est progressivement dégradée par les traitements de délignification.

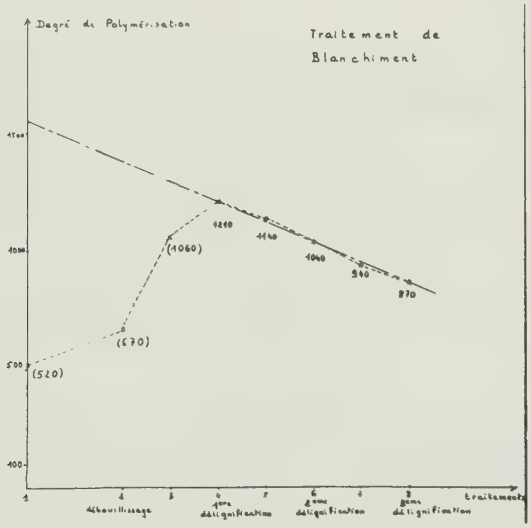


Fig. 5

b.- CARACTERISTIQUES COLORIMÉTRIQUES

Les caractéristiques colorimétriques de la matière ont été déterminées selon la manière décrite au § 2, avant et après exposition aux UV pendant 48 h.

Le tissu est suffisamment éclairci au cours de la première délignification pour que le degré de blanc W soit significatif. Il croît ensuite régulièrement jusqu'à atteindre la valeur 75, tandis que le jaunissement se stabilise rapidement après que le tissu ait subi deux délignifications complètes à une valeur proche de 30 %.

c.- PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

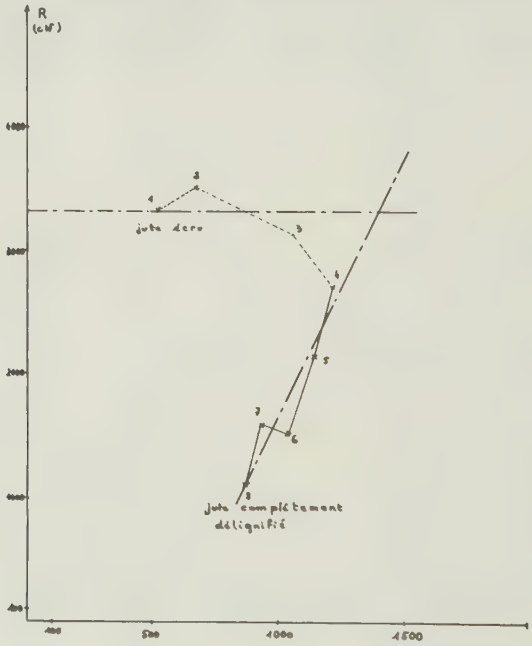
Pour avoir une idée, non de la résistance intrinsèque du tissu, mais de son évolution au cours de la délignification, on procède à des mesures dynamométriques sur des fils de chaîne et de trame extraits du tissu traité. L'appareil utilisé est un dynamomètre Instron, à vitesse constante d'allongement. Chaque valeur est la moyenne de 50 essais effectués sur des éprouvettes de fil de 20 cm de long. Ces essais ont été effectués essentiellement au sec, car au mouillé la résistance est si amoindrie qu'il n'est plus possible de la mesurer quand le tissu a subi plus d'une délignification.

Les résultats après débouillissage sont en accord avec ce que nous savons de l'action des alcalis sur le jute (3.1) ; la résistance des fils semble peu affectée au sec, mais elle chute considérablement au mouillé. Par la suite, la résistance décroît à mesure que la délignification progresse.

d.- CONCLUSIONS

La courbe qui représente la résistance des fils en fonction du pourcentage de lignine de ces fils rapporté à la matière initiale, montre que tous deux décroissent lorsque la délignification progresse. Cette variation ne s'effectue pas de la même façon tout au long du traitement ; au début, la résistance mécanique diminue beaucoup moins vite que la teneur en lignine puis, alors que celle-ci ne décroît plus que faiblement de 0,4 % à 0,1 % au cours des deux dernières délignifications, la chute de la résistance est considérable.

La courbe représentative de la résistance mécanique des fils en fonction du degré de polymérisation peut sensiblement être assimilée à une droite Δ de pente négative pour



les points représentatifs d'un état de délignification assez avancé (fin de la première délignification), ce qui correspond également aux valeurs significatives du DP (Fig. 6).

L'intersection de la droite Δ avec l'horizontale qui correspond à la valeur de la résistance du jute écru (R = 3320 cN) détermine une valeur théorique du DP initial voisin de 1400, du même ordre de grandeur que celle trouvée précédemment.

L'allure de cette courbe est sensiblement différente de celle obtenue par A. PARISOT [92] pour le coton ou le lin.

Pour ces matières, la mesure de la résistance des fils est en corrélation avec l'état des fibres unitaires, c'est-à-dire avec la valeur du degré de polymérisation de la cellulose qui les constitue [93, 94].

Dans le cas du jute, la résistance du fil dépend plus du degré de cohésion entre les cellules que du degré de polymérisation de la cellulose. Il y a donc ici deux phénomènes en corrélation avec la diminution de la résistance au cours de la délignification :

— la disparition des ciments intercellulaires et, en particulier, de la lignine
— la dépolymérisation de la cellulose.

L'ensemble de ces résultats montre que le troisième traitement de délignification apporte un gain de l'homogénéité et de la valeur du degré de blanc, mais cette amélioration ne contribue pas à diminuer le phénomène de jaunissement. De plus, elle est associée à une altération importante des propriétés mécaniques.

3.3.3 — Comparaison entre le blanchiment des fibres de jute et de lin

a.- MODE OPERATOIRE — OBSERVATIONS

Nous avons effectué en parallèle un blanchiment sur de la filasse de jute et de lin non roui.

Dans le cas du lin, l'observation visuelle est différente de celle réalisée sur le jute. Au lieu de faire brunir la fibre de lin, le débouillissage l'éclaircit déjà considérablement. Dès après le premier traitement chlorite celle-ci est parfaitement blanche et de manière homogène, elle semble aussi moins dégradée.

b.- ANALYSES

— Dans le cas du lin, la presque totalité de la perte en poids survient au cours du débouillissage ; elle est ensuite infiniment plus lente. Dans le cas du jute, la freinte est plus importante pour l'ensemble du traitement, elle est d'autre part très progressive. En outre, si on examine individuellement chaque phase, on constate que la perte est toujours plus importante au cours de la phase chlorite que de la phase sulfite. Ce phénomène est à peine sensible dans le cas du lin.

— En ce qui concerne la teneur en lignine sulfurique rapportée à la matière initiale, le seuil à partir duquel les fibres paraissent blanches lors de l'observation visuelle est de 0,5 % dans le cas du lin et 0,2 % dans celui du jute, chiffres parfaitement comparables dans cette gamme de valeurs, compte tenu de la précision du dosage.

— Contrairement au cas du jute où la teneur des fibres en OCH_3 diminue très régulièrement au cours du blanchiment, dans le cas du lin les variations sont faibles et peu significatives compte tenu du peu de reproductibilité de ce dosage, surtout pour les faibles valeurs.

On peut remarquer cependant qu'en fin de délignification cette teneur est sensiblement la même pour les deux fibres : environ 0,7 %. Ces groupes méthoxyle ont été dosés selon la méthode de VJEBOCK et BRECHER [95].

c.- CONCLUSIONS

La comparaison des résultats d'analyse montre que ceux-ci sont très voisins pour le jute et le lin en fin de blanchiment, mais que ce traitement évolue différemment. Le débouillissage est fondamental dans le cas du lin qu'il purifie d'une grande quantité de matières non cellulosiques ; un seul traitement de délignification suffit ensuite pour blanchir complètement les fibres. L'évolution est beaucoup plus progressive dans le cas du jute et trois délignifications sont nécessaires. Puis lorsque les fibres de jute et de lin sont parfaitement blanches, leurs teneurs en lignine sulfurique et en groupe méthoxyle sont alors comparables.

4 — ETUDE STRUCTURALE

Il est intéressant de déterminer quelles modifications chacune des phases du traitement de blanchiment apporte à la structure des fibres.

4.1 — Examen des fibres en microscopie optique

4.1.1 — Par coloration sélective

La mise en évidence de la structure est réalisée en colorant spécifiquement certains éléments des fibres.

a.- DOUBLE COLORATION : VERT D'IODE — ROUGE DE RUTHENIUM

· Le Vert d'Iode colore préférentiellement les incrustations de lignine tandis que le Rouge de Ruthénium se fixe dans la paroi cellulosique. La spécificité de ces deux réactifs semble plus marquée dans le cas du lin [81].

· Dans le cas de la fibre de jute initiale, les lamelles mitoyennes ont une couleur verte très foncée. La paroi cellulaire prend une teinte violacée : elle fixe les deux réactifs et ne semble donc pas constituée de cellulose pure.

Dans le cas du lin, la plupart des interstices entre cellules sont incolores, mais quelques-uns, ainsi que de rares points de jonction intercellulaires, sont nettement verts. La paroi cellulaire est rose pâle, le parenchyme rouge foncé comme la paroi cellulaire du jute.

· A mesure que la délignification progresse, le Rouge de Ruthénium se fixe plus rapidement dans la paroi cellulaire du jute ; celle-ci devient rouge sombre. Les lamelles résistent à une délignification partielle de sorte que si les faisceaux se divisent, l'individualisation des cellules s'effectue lentement.

Au contraire, dans le lin les points verts de lignine disparaissent rapidement tandis que le Rouge de Ruthénium se fixe plus lentement dans les cellules, pratiquement toutes individualisées.

· Application à l'étude des aptitudes des deux fibres au gonflement et à la dissociation.

Cette étude reprend, en parallèle, sur du jute et sur du lin roui, celle consacrée aux problèmes de dissociation et de gonflement du lin dans différents milieux [96].

Le schéma général de l'étude est le suivant : un débouillissage alcalin précède soit un dégommage à $NaClO_2$, soit un dégommage à H_2O_2. Pour chacun des deux cas, on étudie le gonflement dans la soude à 1 %, à 10 %, ou la morpholine (C_4H_9NO) à 40 %.

La différence la plus évidente entre les deux fibres concerne la présence des faisceaux. Dans le cas du jute, ils subsistent quel que soit le traitement : toutefois, il semble que l'action de $NaClO_2$ se traduise par une plus grande homogénéité du nombre de cellules par faisceaux et de la taille des cellules. Dans le cas du lin, les faisceaux disparaissent partiellement au cours d'un dégommage à H_2O_2 et totalement si on opère avec $NaClO_2$.

Lorsque l'on compare l'influence des solutions de soude à 1 % et 10 %, on constate que le jute dégommé avec H_2O_2 réagit de façon identique aux deux agents gonflants. Il est plus sensible à la soude à 10 % après dégommage par $NaClO_2$. Dans le cas du lin, quel que soit le mode de dégommage mis en oeuvre, le gonflement est plus important dans la soude à 10 %.

Un traitement de gonflement par la morpholine à 40 % n'a aucun effet sur le jute, mais se traduit par une homogénéisation de la taille des cellules de lin et ce, quel que soit le mode de dégommage préalable.

Ces résultats sont en accord avec ce que nous avons observé lors du blanchiment : les cellules de jute, plus solidement réunies en faisceaux que celles du lin, résistent ainsi plus longtemps à la dissociation et au gonflement.

b.- UTILISATION DU REACTIF POLYVALENT (METHODE DE KUHNHOLTZ-LORDAT A L'ACIDE LACTIQUE)

La composition du réactif est la suivante :

- acide lactique pur $CH_3CHOH\ COOH$ ..... 60 ml
- acide lactique saturé à froid de Soudan III et filtré ..... 45 ml
- sulfate d'aniline (dissous à chaud dans 70 ml d'eau) ..... 1,1 g
- iode bisublimé (dissous dans 10 ml d'eau) ..... 0,1 g
- iodure de potassium (dissous dans 10 ml d'eau) ..... 1,0 g
- alcool à 95° ..... 10 ml
- acide chlorhydrique pur (ajouté en dernier lorsque les autres constituants sont mélangés) ..... 6 ml

Les coupes de fibres enrobées dans du méthacrylate de butyle sont placées dans une goutte de réactif entre lame et lamelle. On chauffe progressivement jusqu'à 110°C sur la platine chauffante d'un microscope. Ceci permet de suivre la réaction et de cesser le chauffage dès que les cellules sont devenues transparentes.

Les lamelles mitoyennes du jute sont fortement colorées en jaune par le sulfate d'aniline, réactif de la lignine. Cette couleur perd progressivement de son intensité avec l'avancement de la délignification. Comme nous l'avons vu déjà avec la méthode précédente, le lin ne présente que de rares points de lignine colorés ; par contre, le parenchyme fixe à la fois le sulfate d'aniline et le Soudan III, réactif des cires et du suber.

Cette méthode ne permet pas d'apprécier le degré de dissociation des fibres. En effet, le méthacrylate de butyle — qui a l'avantage contrairement au Rhodester, de ne pas fixer le sulfate d'aniline, et ainsi de ne pas créer de confusion entre les lamelles réellement lignifiées et des espaces intercellulaires remplis de résine — est soluble dans le réactif ce qui perturbe fortement l'arrangement des faisceaux.

4.1.2 — Par fluorescence

· Eclairée par un rayonnement ultra-violet, la lignine se comporte optiquement de deux façons distinctes : elle absorbe dans le domaine 260-280 nm ; elle est fluorescente entre 460 et 480 nm. Ces propriétés ont permis de mettre en évidence la lignine de divers végétaux et même d'évaluer la teneur en lignine des différentes zones de leur structure [97 à 100].

· Les fibres sont enrobées dans du méthacrylate de butyle. On monte les coupes dans la glycérine.

L'appareil utilisé est le grand microscope à fluorescence Zeiss équipé d'une lampe à vapeur de mercure à très haute pression (HBO 200 W/4). Le choix des filtres d'excitation et d'arrêt permet d'éliminer les radiations dont la longueur d'onde est inférieure à 4300 Å. Les meilleurs résultats expérimentaux ont été obtenus pour le filtre d'excitation II BG 3 et les filtres d'arrêt 44-50.

· L'aspect des faisceaux de *jute* initial est très régulier. Toutes les lamelles sont fluorescentes, particulièrement aux points de jonction ; la paroi des cellules l'est très légèrement, mais les lumens ne le sont pas du tout [81]. L'évolution de la structure semble faible au cours du débouillissage et de la première délignification. Par la suite, on distingue de plus en plus difficilement les cellules. En fin de délignification, il y a à la fois des cellules isolées et d'autres qui semblent encore former des faisceaux. Toutefois, les espaces inter-cellulaires ne présentent plus alors aucune fluorescence. Moins compacts que les faisceaux de jute, ceux de *lin* ont des contours à peine visibles, quel que soit le stade de délignification, du fait de l'absence de toute fluorescence de la paroi cellulaire. Peu de lamelles mitoyennes ou de points de jonction intercellulaires sont fluorescents. Par contre, tous les lumens, ainsi que le parenchyme, et particulièrement la cuticule, le sont. Le débouillissage atténue la fluorescence des lumens ; dès le premier traitement chlorite, elle disparaît totalement, ainsi que celle des lamelles éventuellement. Le parenchyme est éliminé au cours de ce traitement. Il est alors pratiquement impossible de discerner du fond les cellules individualisées.

4.1.3 — Conclusion

Il semble bien que la lignine de jute ne soit pas située uniquement dans les lamelles mitoyennes, mais également dans les parois cellulaires. La compacité des faisceaux de cellules du jute leur permet de résister à une délignification partielle, tandis que les faisceaux du lin sont très rapidement dissociés.

Les cellules du lin ne paraissent avoir que des rares points de liaison ligneux, mais ces méthodes donnent peu de renseignements sur le reste des espaces intercellulaires. Le parenchyme semble réagir comme un matériau contenant de la lignine.

Les grossissements ne permettent pas de suivre la lente évolution de la structure en cours de délignification. Nous poursuivrons donc cette étude à l'aide de la microscopie électronique.

4.2 — Examen des fibres de jute en microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique exige des coupes extrêmement fines de l'ordre de 0,1 μ. Dans ces conditions, le contraste propre à la matière est insuffisant ; on doit donc le renforcer en fixant sélectivement sur certaines zones des métaux lourds opaques aux électrons.

4.2.1 — Marquage direct

Le composé contenant un métal lourd réagit directement sur une fonction chimique de la fibre [101, 102].

a.- UTILISATION DE LA PARAACETOXYMERCURIANILINE

· Ce composé, $CH_3COOH_9\ C_6\ H_4\ NH_2$, montre une certaine affinité pour les groupes aldéhyde présents dans la lignine.

Pratiquement insoluble dans l'eau, il est légèrement soluble dans les acides dilués. Nous utilisons une solution à 2 % dans l'acide acétique 3 N. Les coupes recueillies sur grille d'or sont immergées pendant 1 h à l'abri de la lumière dans la solution fraîchement préparée et rincées ensuite quelques secondes dans l'acide acétique 3 N. Afin d'éviter la volatilisation du mercure dans la colonne du microscope, qui se manifeste par des lacunes claires apparaissant dans les coupes, nous avons utilisé un dispositif annexe, appelé «dispositif anticontamination» qui permet de réfroidir l'espace-objet à l'azote liquide.

L'ensemble de la coupe offre un contraste satisfaisant (photo 1).

L'espace compris entre deux cellules comporte deux zones distinctes : une zone centrale qui fixe le mercure, de façon particulièrement dense, aux triangles de jonction entre plusieurs cellules, et une zone périphérique qui n'en fixe pas du tout. La structure de cette dernière semble présenter peu de différences avec celle de la paroi primaire dont elle est souvent, cependant nettement séparée.

· Au début, la délignification apporte peu de modifications. Les lamelles mitoyennes sont moins rectilignes, mais la fixation du mercure n'est pas altérée.

Lorsque le jute est parfaitement blanchi et ne contient pratiquement plus de lignine, tout en conservant un aspect fibreux, il n'y a plus aucune fixation de mercure. Les cellules, gonflées en périphérie, sont totalement individualisées.

· En dépit des précautions prises, les préparations sont très instables. Il est donc difficile de dire si la disposition du mercure est l'exacte représentation d'une structure granuleuse de la lamelle ou si ces grains résultent d'un rassemblement de mercure pendant la préparation des coupes.

b.- UTILISATION DU PERMANGANATE DE POTASSIUM

· En présence de lignine, $KMnO_4$ est réduit à l'état MnO_2 ; le complexe lignine MnO_2 formé est opaque aux électrons.

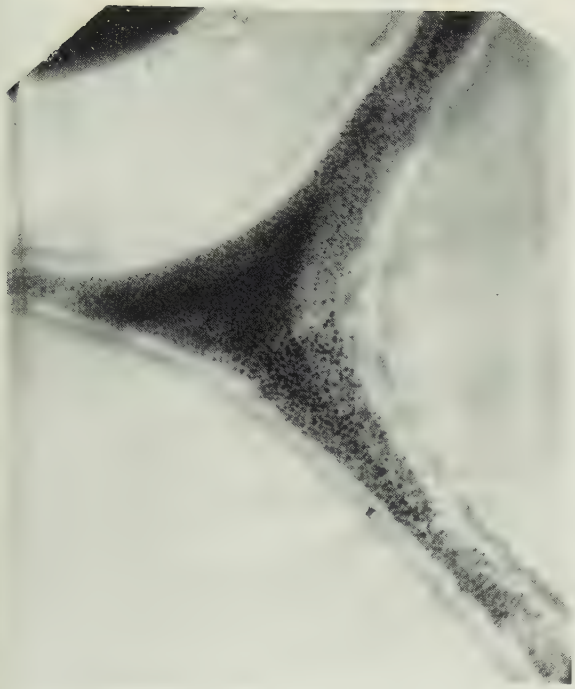


Photo 1 — Jute témoin (x 30 000)

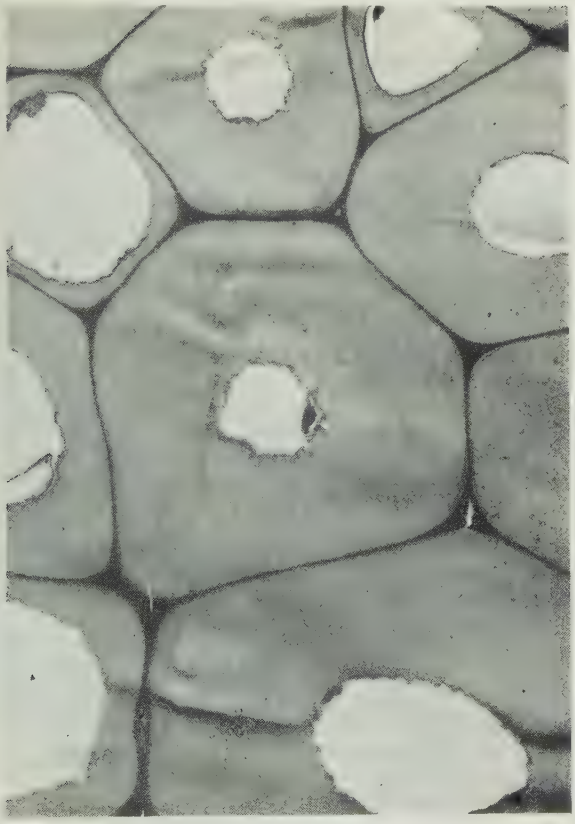


Photo 2 — Jute témoin (x 3 900)

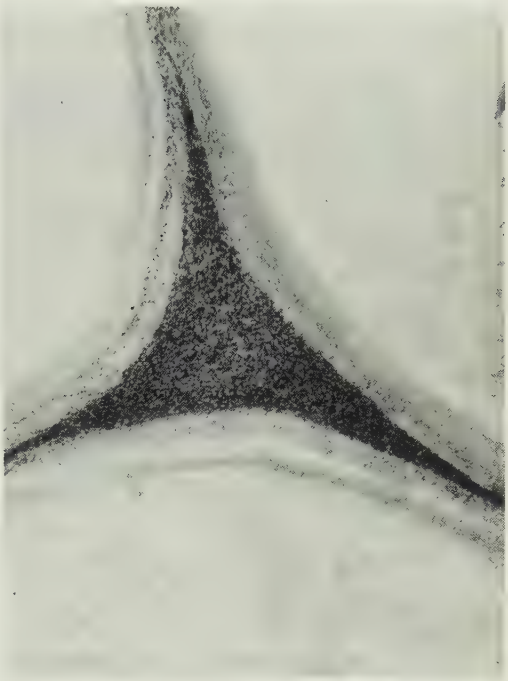


Photo 3 — Jute après débouillissage (x 30 000)

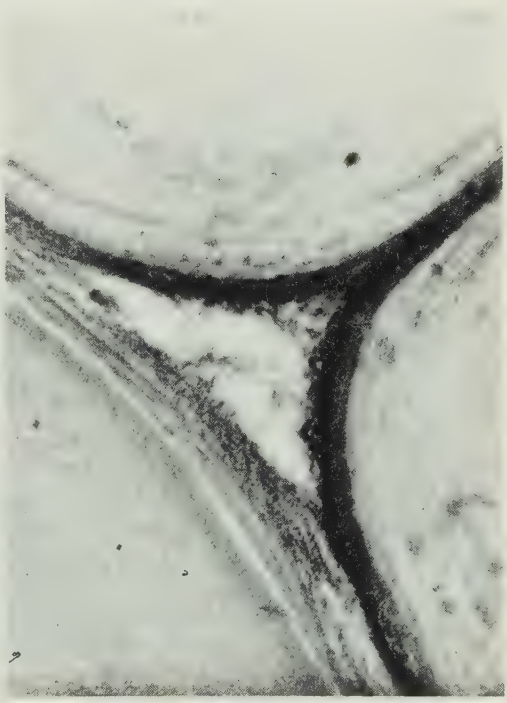


Photo 4
Jute après première délignification (x 3 900)

· La matière est préalablement fixée par un traitement au glutaraldéhyde HOC – $(CH_2)_3$ – CHO en solution aqueuse à 2,5 %, pendant 2 h à l'abri de la lumière et à la température ordinaire. Dans les mêmes conditions, on effectue le traitement au permanganate pendant 2 mn dans une solution aqueuse à 2 %. Un rinçage subséquent à l'acide citrique HOC $(CH_2\ COOH)_2$ COOH à 4 % élimine les dépôts qui pourraient se former à la surface des fibres.

· Cette méthode donne un très faible contraste. Pour le renforcer, on effectue une post-coloration sur les coupes, mais la structure demeure moins bien définie que par le marquage au mercure.

c.- UTILISATION DE L'ACETATE D'URANYLE

L'acétate d'uranyle, en solution aqueuse, dont l'action est renforcée par un traitement ultérieur au citrate de plomb, revèle les groupes acide.

· L'acétate d'uranyle $(CH_3\ COO)_2\ UO_2$ en solution aqueuse à 5 % a une grande affinité pour les groupes COOH. Il révèle donc plus particulièrement les substances du type hémicelluloses, pectines... Pour faire ce traitement, on peut opérer de deux façons différentes

– en post-coloration sur coupe, pendant 1 h à température ordinaire
– sur mèche avant enrobage, pendant 1 h à ébullition sous reflux. On élimine ensuite le précipité de UO_3, produit d'hydrolyse de l'acétate, par des rinçages abondants à l'eau distillée.

Dans les deux cas, une post-coloration ultérieure pendant 1 mn avec une solution à 2 % de citrate de plomb $Pb_3\ (C_6H_5O_7)_2\ 3\ H_2O$ renforce le contraste.

– FIBRE INITIALE

La paroi secondaire montre à faible grossissement des cercles concentriques très fins et très rapprochés (photo 2).

La lamelle mitoyenne est fortement colorée en noir. A plus fort grossissement toutefois, on peut y distinguer plusieurs zones :

– au niveau des triangles de jonction entre cellules, la zone centrale est particulièrement dense
– puis viennent deux couches de densité décroissante qui se prolongent tout au long de la lamelle.

– INFLUENCE DU DEBOUILLISSAGE

Les lamelles mitoyennes deviennent moins rectilignes. Mais le phénomène le plus important est la parfaite différenciation des zones à peine distinctes auparavant (photo 3).

Toutes deux ont un aspect granuleux qui échappait à l'observation de la matière initiale tant la densité était forte. Le débouillissage provoque un décreusage de la lamelle, soit réel en dissolvant une substance riche en COOH, soit apparent en modifiant seulement ces groupes.

La paroi cellulosique est gonflée au voisinage du lumen. La densité y est dans l'ensemble assez uniforme, cependant elle est parfois un peu plus forte en périphérie, à la limite avec la paroi primaire. Celle-ci a un aspect feuilleté.

– INFLUENCE DE LA DELIGNIFICATION

La première délignification s'accompagne d'un gonflement important des cellules et d'une diminution de la taille des faisceaux. Les lamelles sont détériorées de diverses façons : disparition de la zone centrale et ou décollement des différentes régions : paroi cellulosique paroi primaire/lamelle (photo 4).

Le deuxième traitement chlorite accentue ce phénomène. A la fin de la deuxième délignification, il ne reste plus que quelques lambeaux de lamelles accrochés aux cellules.

4.2.2 — Méthode indirecte

Ce sont les lacunes de la structure qui sont visualisées. On y fait pénétrer de l'isoprène puis, lorsqu'il est polymérisé, on met la fibre en présence d'acide osmique qui se fixe sur les doubles liaisons éthyléniques du polymère inclus [103].

La méthode consiste à faire pénétrer de l'isoprène dans les lacunes de la structure par échange de solvants successifs :

— méthanol commercial puis méthanol bidistillé
— acétone monodistillé
— acétone monodistillé contenant 5 % de peroxyde de benzoyle destabilisé.

Il est habituellement recommandé de faire précéder cet échange de solvants d'un gonflement à la soude à 6 % pendant une heure à température ordinaire. Comme nous avons constaté que le processus de délignification lui-même s'accompagnait d'un certain gonflement, nous avons également fait des essais d'inclusion sans traitement par la soude.

a.- ETAT INITIAL

Les cellules sont fortement gonflées, même sans traitement à la soude. Des strates concentriques apparaissent dans la paroi cellulosique. La paroi primaire a un aspect feuilleté. La lamelle mitoyenne est peu contrastée et sans zones différenciées. Elle paraît dans l'ensemble assez compacte, quoiqu'un peu granuleuse (photo 5). Le gonflement à la soude rend plus fines et plus régulières les couches concentriques de la paroi cellulosique. Certaines lamelles mitoyennes se décollent en bloc de la paroi primaire ; elles apparaissent véritablement comme un joint disposé entre les cellules.

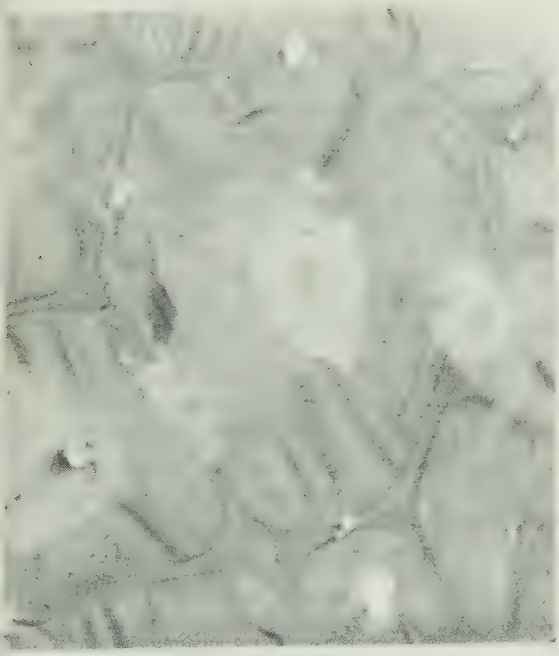


Photo 5
Jute témoin (x 3 000)

Photo 6
Jute après première délignification (x 30 000)

b.- FIN DE LA PREMIERE DELIGNIFICATION

L'épaisseur de la paroi primaire paraît avoir diminué, tous les traitements ont progressivement perturbé sa disposition tangentielle, rendant ainsi moins nette sa frontière avec sa paroi secondaire. Deux zones se sont différenciées dans la lamelle mitoyenne, dont l'aspect granuleux s'est accentué : la partie centrale des triangles de jonction a davantage laissé pénétrer l'isoprène, ceci signifie qu'elle est plus dégradée que la zone périphérique adjacente à la paroi primaire (photo 6).

Les observations réalisées lorsque l'inclusion a été précédée d'un gonflement à la soude confirment la fragilité du centre des lamelles. Il est maintenant complètement détruit tandis que la périphérie attaquée à son tour laisse pénétrer l'isoprène. La paroi primaire disparaît complètement ; simultanément, deux zones de gonflement distinctes apparaissent dans la paroi cellulosique ; le centre conserve la disposition en couches fines observées précédemment, tandis que la zone périphérique, qui s'étend sur environ 1/3 de l'épaisseur de la paroi, présente un double processus de gonflement concentrique et radial.

c.- DELIGNIFICATION TOTALE

Cette disposition est inversée lorsque la délignification est totale. La zone centrale, qui n'a pas encore été atteinte par le gonflement radial, ne s'étend plus que sur 1/3 de la paroi. La disparition des lamelles mitoyennes est totale.

4.2.3 — Conclusions

La lamelle mitoyenne du jute comporte deux régions distinctes qui réagissent différemment aux techniques de marquage. L'une d'elles n'est visible pratiquement qu'au centre des triangles de jonction entre plusieurs cellules. Elle y est entourée d'une couche moins réactive qui constitue presque à elle seule la partie rectiligne des lamelles située entre deux cellules.

Malgré cette distinction, l'ensemble de la lamelle est assez compact, peu perméable aux solutions. Ceci explique la lenteur du processus de délignification et le fait que plusieurs traitements modérés successifs soient plus efficaces qu'un seul traitement plus énergique. C'est ainsi que, dans la méthode de blanchiment que nous avons adoptée, la phase sulfite permet d'éliminer les substances dégradées par le traitement chlorite précédent et ouvre la voie au suivant. Un seul traitement très énergique peut certes dégrader rapidement les lamelles de la couronne de cellules périphériques qui se détachent alors du faisceau libérant un faisceau plus petit, mais non délignifié et donc encore susceptible de jaunir.

Le traitement de débouillissage décreuse uniformément les deux zones de la lamelle ; les traitements ultérieurs de blanchiment proprement dit affectent en premier lieu, par dissolution ou par décollement, la zone centrale.

Dans les parois cellulaires, on retrouve la double répartition bien connue des fibrilles [104, 105] : tangentielle dans la paroi primaire, désordonnée dans la paroi secondaire. Tant que les lamelles constituent encore un joint rigide entre les cellules, le gonflement se fait à partir du lumen sous forme de strates concentriques à celui-ci. Puis, lorsque les lamelles commencent à se détériorer et qu'une nouvelle voie de pénétration est ainsi offerte aux solutions, un gonflement supplémentaire de type radial se développe à partir de la périphérie des cellules.

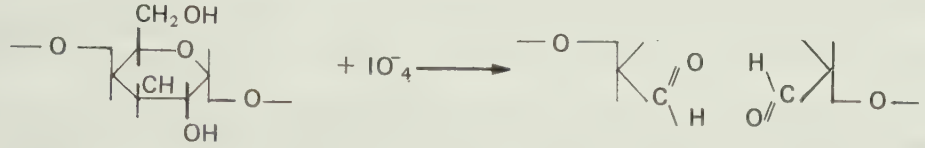
4.3 — Comparaison des fibres de jute et de lin en microscopie électronique à transmission

Aucune des méthodes appliquées précédemment au jute ne permet des observations satisfaisantes dans le cas du lin. Pour pouvoir effectuer cette comparaison, nous avons dû adopter des méthodes qui mettent en jeu, avant la fixation du métal lourd, une modification chimique de la fibre : par oxydation ou par pontage.

4.3.1 – Oxydation par le métaperiodate de sodium NA IO_4

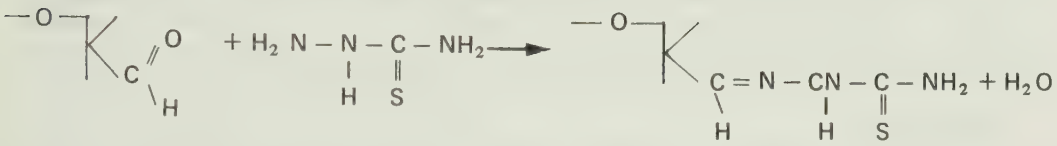
1.- PRINCIPE ET MODE OPERATOIRE

Les fibres sont traitées pendant 3 h à température ambiante et à l'abri de la lumière par une solution 0,1 N de métaperiodate. L'oxydation provoque une rupture des cycles glucosidiques.



– Cette ouverture de la matière permet une meilleure inclusion du méthacrylate et favorise la coupe au moyen du microtome, on peut ensuite post-colorer avec des solutions de métal lourd comme on l'a vu précédemment.

– On peut également faire réagir les fonctions aldéhyde formées avec un réactif spécifique, par exemple la thiosemicarbazide en solution saturée, pendant 3 h à température ordinaire.



Après rinçage à l'eau distillée, on traite les fibres par une solution de $AgNO_3$ 0,1 M pendant 16 h à la température ordinaire et à l'abri de la lumière. L'inclusion du méthacrylate est ensuite conduite de la manière habituelle.

b.- OBSERVATIONS

– Cette technique d'observations met en évidence plusieurs points intéressants de la structure du lin à l'état initial [81].

Contrairement à ce que les observations en microscopie optique pouvaient laisser penser, une lamelle mitoyenne existe entre toutes les cellules du lin.

Elle est beaucoup plus fine que dans le cas du jute et la densité électronique y est moins élevée.

La lamelle n'a que très peu de points de contact avec la paroi cellulosique, alors qu'elle constitue un joint compact dans le cas du jute. Si ce sont les différents traitements antérieurs à l'enrobage qui sont responsables du décollement de la lamelle du lin, cela tend au moins à prouver que les liaisons entre la lamelle mitoyenne et la paroi primaire sont de nature différente dans le cas du jute et du lin. Plus fragiles dans ce dernier, elles expliquent sa plus grande rapidité de dissociation.

Tandis que la paroi cellulaire du jute réagit uniformément, il existe dans le lin des zones préférentielles. Ce sont des cercles concentriques au lumen ; deux d'entre eux sont particulièrement nets. L'intérieur du lumen et la région de la paroi secondaire qui en est proche réagissent aussi très fortement. Il en est de même du parenchyme.

– Le lin débouilli est déjà fortement dissocié, un très petit nombre de jonctions subsistent encore. Elles sont localisées aux angles des cellules, alors que les parties rectilignes des lamelles ont complètement disparu. La paroi cellulaire est gonflée en périphérie, les cercles concentriques réagissent de façon moins importante.

Cette méthode rend donc possible les coupes de fibres de lin, mais elle a l'inconvénient de provoquer un gonflement qui modifie la structure.

4.3.2 — Pontage par le formol

a.- MODE OPÉRATOIRE

Une des caractéristiques du formaldéhyde est sa réactivité sur les composés hydroxylés. Son action sur les phénols engendre un grand nombre de composés qui sont principalement du type phénol-alcool. Des dérivés à pont méthylénique se forment ensuite par une réaction secondaire.

En dépit du fort encombrement des molécules, les différentes lignines isolées peuvent donner naissance à des résines sous certaines conditions de température et de pression [8 b.].

L'action du formaldéhyde sur la cellulose dépend, elle aussi, de la nature du milieu. En milieu neutre ou alcalin, le formol donne lieu à des liaisons hémiacétal CH_2 (OH) O cellulose, qui n'entraînent que des modifications temporaires. En milieu acide, des liaisons acétal CH_2 (O cellulose)$_2$ joignent deux chaînes cellulosiques distinctes. Il y a un véritable pontage qui modifie certaines propriétés physiques et chimiques des fibres : diminution du gonflement dans l'eau, diminution du gonflément et de la solubilité en milieu alcalin, augmentation de la rigidité. C'est cette propriété qui nous permet de réaliser des coupes de lin difficiles sans cette intervention, alors qu'elles sont possibles dans le jute rigidifié par la lignine.

Pour nous rapprocher d'essais déjà effectués au laboratoire de l'ITF [106], nous avons utilisé une des méthodes préconisées par PERKINS [107]. Les fibres sont immergées pendant 2 h à température ordinaire et à l'abri de la lumière dans le mélange suivant : HCl 37 %, 14 g/HCHO 35 %, 18 g/acétone 68 g, puis rincées à l'eau distillée.

b.- OBSERVATIONS

On réalise sur coupe une post-coloration à l'acétate d'uranyle renforcée ensuite au citrate de plomb.

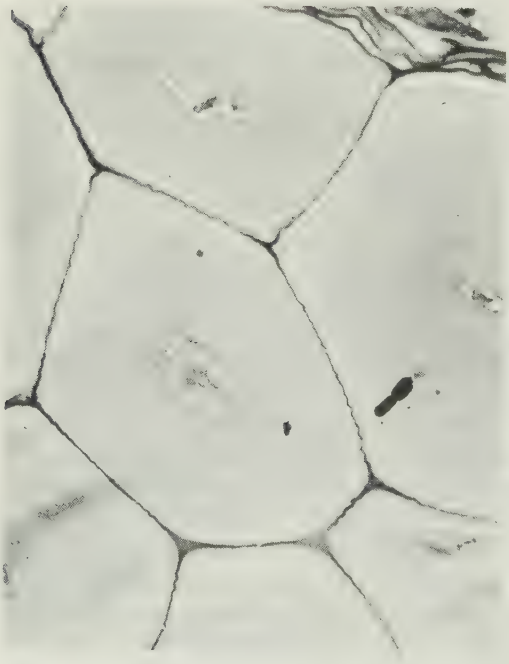


Photo 7

Lin non roui, témoin (x 3 900)

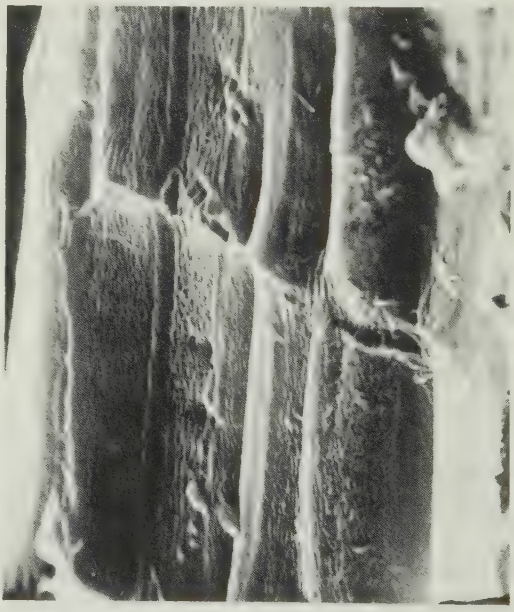


Photo 8

Jute après débouillissage (x 1 500)

Dans le cas du lin, les lamelles adhèrent à la paroi cellulosique le plus souvent, elles sont fines même aux points de jonction entre plusieurs cellules : certains de ceux-ci pourtant, sont aussi volumineux que ceux observés habituellement dans le jute (photo 7). Ceci est à rapprocher des différences de réactivité de ces points de jonction observées en microscopie optique pour le jute et pour le lin, quelle que soit la technique utilisée : double coloration, réactif polyvalent, fluorescence.

Après débouillissage, seuls quelques rares points de jonction subsistent aux angles de certaines cellules.

4.3.3 — Conclusions

Alors que la constitution de la lamelle mitoyenne du jute est la même en tout point du faisceau fibreux, celle du lin paraît variable. Il peut s'agir, soit de simples variations quantitatives, soit — ce qui ne serait pas sans rapport avec la plus grande mobilité des lamelles — de variations plus profondes ayant trait à la nature de ses constituants eux-mêmes ou à celle de leur inter-relations.

4.4 — Examen des fibres en microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet de voir quelles traces laisse, à la surface des fibres, la pénétration des solutions qui en modifient profondément la structure interne.

A l'état initial, la fibre de jute a une surface peu perturbée. De temps à autre, des cordons établissent un pont entre deux fibres. Des discontinuités délimitent en surface des segments d'une cinquantaine de millimètres.

Après débouillissage ces arêtes sont plus nettes. La surface, très abîmée, a une structure en «nid d'abeille» (photo 8).

La délignification accentue ce phénomène, mais certains ponts subsistent encore, contribuant peut-être à la cohésion apparente de la matière.

4.5 — Examen de la matière après traitement aux ultra-sons

Différents solvants (hydroxyde de sodium, chlorite de sodium, sulfite de sodium, dioxane) dissolvent tout ou partie de certains constituants des fibres. Mais ces extractions sont longues et nécessitent des températures assez élevées. Les ultra-sons permettent d'opérer à la température ordinaire, la perte d'efficacité étant partiellement compensée par l'action mécanique.

4.5.1 — Mode opératoire

La matière humide est coupée en morceaux de 2 à 3 mm de long. On en introduit 200 mg avec 50 ml de solution dans la cuve de désintégration thermostatée par une circulation d'eau à la température ordinaire. La durée du traitement est de 2 h.

Les échantillons de jute témoin (1), de jute débouilli (2), de jute ayant subi un premier traitement chlorite (3), sont défibrillés en présence d'eau, ou d'un mélange dioxane — HCl à 0,1 %. Pour l'échantillon (3), on opère également en solution sulfite à 20 g par litre.

4.5.2 — Observations

Le traitement dans l'eau n'a qu'une faible efficacité sur la fibre témoin. Lorsque les fibres ont subi au préalable un débouillissage (2) suivi éventuellement d'un début de délignification (3), les faisceaux sont divisés dans le sens longitudinal et les fibres subissent un début de défibrillation. Un traitement dans le dioxane donne à la suspension un aspect totalement différent. Les faisceaux se rompent dans le sens transversal. Les segments sont de plus en plus petits, en longueur et en épaisseur, lorsque l'effet du dioxane se conjugue avec ceux de la soude puis du chlorite. Ils sont, dans l'ensemble, inférieurs à 80μ.

La défibrillation, appliquée en milieu sulfite à la fibre ayant subi par ailleurs un traitement chlorite — ce qui constitue un schéma complet de délignification — la fait gonfler. Des renflements, répartis régulièrement le long de la fibre, délimitent des segments d'environ 40μ de long (photo 9). Ce sont vraisemblablement les mêmes zones que celles où se font les ruptures transversales en milieu dioxane.

4.6 — Conclusion

L'examen structural que nous avons effectué sur les fibres en cours de délignification permet d'expliquer le déroulement de ce traitement et les différences de comportement des fibres de jute et de lin. Nous pouvons maintenant comprendre pourquoi la délignification du jute s'effectue aussi lentement : la lamelle mitoyenne est plus compacte donc moins perméable aux solutions que la lamelle du lin. En outre, il y a vraisemblablement des différences quant à la constitution de ces lamelles.

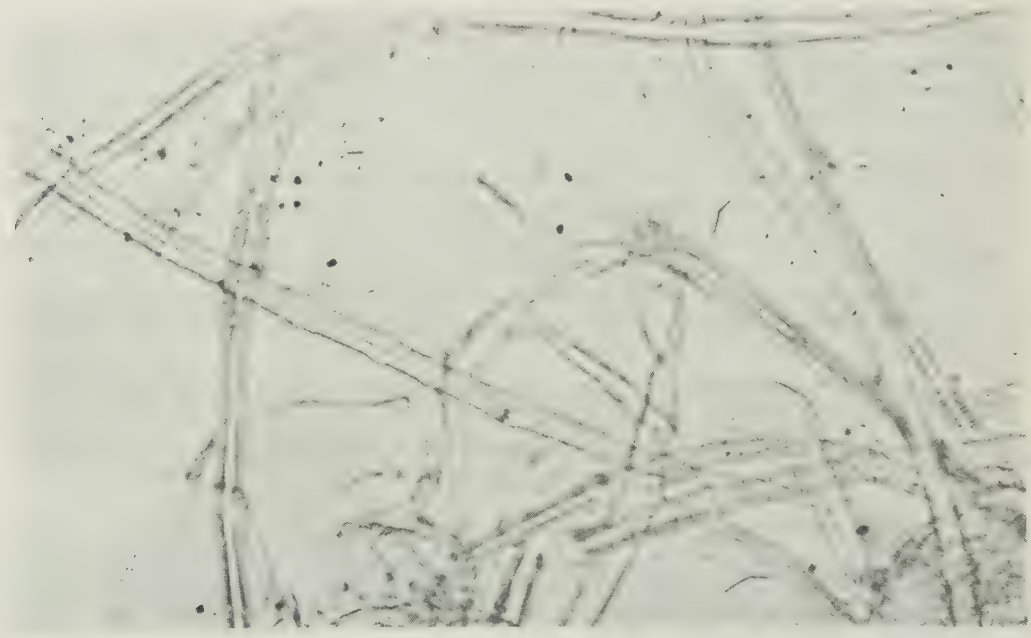


Photo 9

Sulfite de sodium — Jute après première chlorite
(x 200)

5 — EVOLUTION DE LA LIGNINE AU COURS DU BLANCHIMENT

5.1 — Généralités

Nous avons observé les variations quantitatives de la lignine ; il serait également intéressant d'étudier d'éventuelles variations d'ordre qualitatif. Ceci ne pouvant être fait sur la lignine «in situ», il faut donc avoir recours à des «lignines» extraites de la plante en évitant au maximum toute modification de structure. BRAUNS [8c] cite les principales techniques utilisées au laboratoire. Elles se divisent pratiquement en deux groupes.

— Isolation de la lignine sous forme d'un résidu après élimination de tous les autres constituants ; on opère généralement par hydrolyse.

A ce groupe appartiennent les méthodes à l'acide sulfurique au sujet desquelles nous avons émis des réserves certaines quant à la pureté de la lignine obtenue [81].

— Mise en solution de la lignine, puis reprécipitation. Il existe un grand nombre de milieux solvants possibles ; l'un d'eux est le dioxane additionné d'un faible pourcentage d'acide chlorhydrique. ROBERT et col. [108] montrent que l'acide est indispensable pour obtenir l'extraction, mais que sa concentration influe sur l'état de dégradation de la lignine extraite et des matières résiduelles et sur leur importance relative. Notre intérêt se portant, non sur la quantité de lignine extraite, mais plutôt sur sa moindre altération par rapport à la lignine in situ, nous nous sommes limités à une concentration en acide très faible : 0,1 % par rapport au dioxane.

Cette méthode d'extraction donne lieu à trois fractions :

a) lignine : l'observation en microscopie électronique à balayage d'une goutte de sa suspension en phase aqueuse, fait apparaître la lignine sous forme de billes d'un diamètre voisin de 0,2 μ. La couleur de la poudre sèche varie du beige clair au marron lorsqu'on fait plusieurs essais dans des conditions opératoires identiques à partir d'un échantillon de jute homogénéisé.

b) solution aqueuse de précipitation : après filtration de la lignine, celle-ci est encore fortement colorée en marron. ROBERT et Col. [108] ont montré qu'elle pouvait contenir, outre des substances provenant de l'hydrolyse des hémicelluloses, divers produits de dégradation de la lignine du type : composés aromatiques simples, composés aromatiques avec chaîne latérale comportant un ou plusieurs carbones, composés aromatiques bicycliques, etc.

c) fibres résiduelles : elles se présentent sous forme de paillettes très courtes, de l'ordre du millimètre, extrêmement friables. L'observation au microscope optique montre qu'il s'agit de faisceaux de fibres rompus transversalement, et non pas divisés dans le sens longitudinal, comme c'est le cas lors de la délignification chlorite-sulfite. Leur couleur est beaucoup plus foncée que celle de la matière de départ, même lorsque celle-ci a déjà subi une délignification.

5.1.1 — Bilan de l'extraction

Le bilan de l'extraction — moyenne de 15 essais — figure dans le Tableau II.

Les valeurs trouvées par le calcul statistique montrent qu'une telle extraction ne peut servir de méthode de dosage. En effet, le coefficient de variation des différents résultats atteint 51 % dans le cas de la détermination de la lignine extraite, ce qui se traduit par une Limite Pratique d'erreur de l'ordre de 30 %.

TABLEAU II

% de fibres résiduelles/matière initiale	73,3
% de lignine/matière initiale	6,4
% de la matière initiale passée en solution et non récupérée, sous forme de lignine (évaluée par différence)	20,3

5.2 — Analyse chromatographique de la «lignine-dioxane»

Nous avons cherché à appliquer cette technique d'analyse à la lignine extraite, pour déceler les modifications de sa composition après exposition au UV. En effet, le jaunissement s'accompagne notamment de la transformation des groupes OCH_3 en OH, puis en structures de type quinone, ainsi que de la rupture de liaisons à l'intérieur de la molécule de lignine. Ces phénomènes devraient théoriquement se traduire sur le spectre par un enrichissement de celui-ci en pics correspondant à des corps simples, dont les structures dérivent de celles des composés servant de base à la formation de la lignine (alcool coumarique, alcool conifèrylique, alcool synaprinique).

L'analyse a été faite exclusivement par chromatographie en phase gazeuse avec l'appareil Aerograph 1520. La «lignine», en solution dans le dioxane est injectée directement dans la colonne de l'appareil. Deux colonnes ont été essayées, imprégnées l'une par Apiezon N 10 %, l'autre par SE 30, 30 %. Cette dernière colonne a donné les meilleures séparations de pics, quel que soit le programme de température : isotherme à 170° C ou isotherme à 150° C pendant 7 mn, puis montée à 210° C à raison de 4°/mn. Le chromatogramme comporte de nombreux pics dont un petit nombre seulement ont pu être identifiés : anisaldéhyde, hydroquinone, résorcine, vanilline, vératraldéhyde, parahydroxybenzaldéhyde, syringaldéhyde. L'existence de ces pics montre que le produit isolé sous le nom de «lignine» ne correspond pas seulement à la molécule complexe, telle que la définit FREUDENBERG, mais qu'il contient des produits plus simples, car il y a eu des ruptures de liaisons intramoléculaires au cours de l'extraction.

Ceci rend difficile l'interprétation de chromatogrammes réalisés en vue d'établir une comparaison entre deux produits différents, lignine initiale et lignine exposée au UV par exemple, où la dégradation due à l'irradiation se superpose à celle due à l'extraction (Fig. 7). On a soumis également aux radiations UV les produits purs utilisés précédemment comme référence afin de disposer d'une nouvelle série d'étalons internes. Ces produits ne manifestent pas toujours un changement de couleur à l'irradiation. Lorsque cela est, on est alors certain que le composé a été modifié. Cependant, dans ce cas, la proportion de produits de dégradation est si faible que seul le pic du produit initial est visible si l'on n'injecte pas un grand volume de la solution, dans le dioxane, de la substance irradiée. Malheureusement, la mise en oeuvre d'une forte prise d'essai perturbe la sortie des pics secondaires qui nous intéressent le plus, ce qui nuit à la bonne reproductibilité des chromatogrammes. Il est donc difficile de repérer avec certitude les pics résultant de dégradation par les UV dans le chromatogramme global de la lignine.

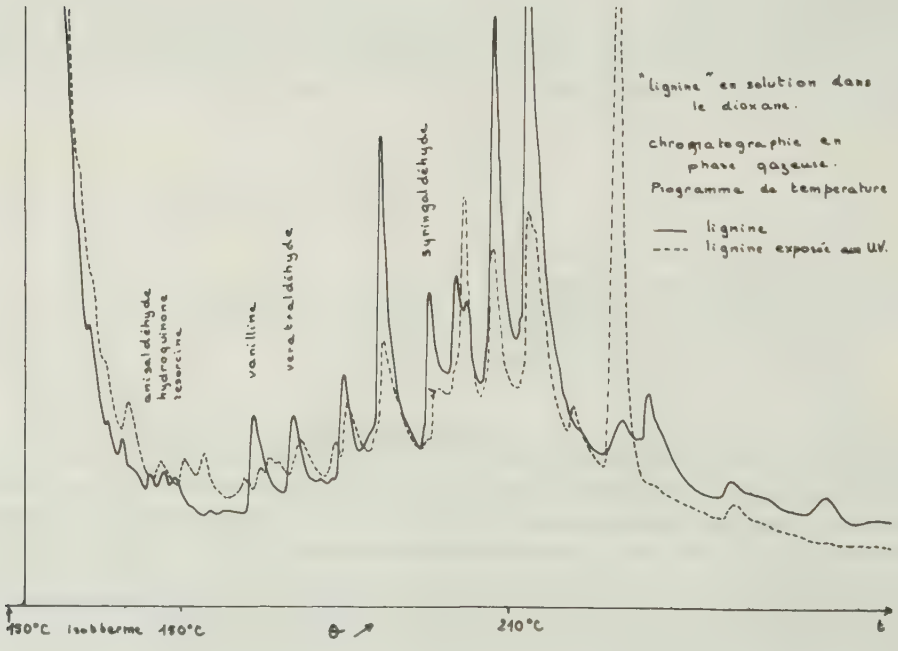


Fig. 7

5.3 – Analyse IR

5.3.1 – Lignine extraite par le dioxane chlorhydrique

a) Le spectre de la lignine que nous avons obtenue par extraction au dioxane chlorhydrique est comparable aux spectres de diverses lignines d'extraction publiés dans la littérature [8d, 109, 110]. La synthèse de leurs interprétations nous permet d'identifier ici la totalité des pics (Fig. 8).

b) Nous avons comparé ce spectre avec celui de la «lignine sulfurique». Les massifs de pics sont dans les mêmes proportions relatives. La similitude s'étend au niveau des pics considérés individuellement, à l'exception du pic des C = O à 1720 cm^{-1}, dont l'importance est moindre dans le cas de la lignine «sulfurique». Selon les travaux de BOLKER et TERASHIMA [88], des groupes cétone β non conjugués peuvent se former au cours d'un processus d'isolation de la lignine en milieu acide.

On pourrait donc penser que ces groupes seraient plus abondants dans la lignine extraite par l'acide sulfurique, or les spectres semblent donner l'information inverse. En fait, dans le produit extrait par le dioxane, il y a à la fois de la lignine et une partie des hémicelluloses, comme tend à le prouver l'analyse des pentosanes.

La plus grande partie des pentosanes contenus dans la fibre de jute initiale passe en solution au cours de l'extraction. Les fibres résiduelles et la «lignine» extraite n'en contiennent qu'une petite quantité. Mais en ce qui concerne «la lignine», il faut toujours noter que les pentosanes constituent environ 8 % de ce produit d'extraction.

5.3.2 – Comparaison entre la lignine extraite par le dioxane et cette même lignine après exposition aux UV

Comme nous l'avions fait pour les substances étalon lors de l'analyse chromatographique, nous avons en un premier temps réalisé le spectre IR de la vanilline jaunie par une exposition aux UV pendant 48 h. Sa comparaison avec le spectre du produit initial ne révèle aucun changement notable, ni dans la répartition des pics, ni dans l'importance relative des différents massifs qu'ils constituent.

Une fois encore, l'altération, lors d'une irradiation UV, d'un constituant simple de la lignine ne se traduit par aucune modification importante des spectres, alors qu'elle provoque un changement de couleur de l'échantillon.

Dans le cas de la lignine extraite au dioxane, la répartition des pics reste la même, qu'il y ait ou non exposition aux UV. La seule différence notable est la plus grande importance prise par le pic des $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ (1720 cm^{-1}) par rapport à ceux représentatifs des C = C du noyau aromatique (1500 – 1750 cm^{-1}) et à l'ensemble du spectre en général.

5.3.3 – Comparaison entre les lignines extraites du jute à différents degrés de délignification (Fig. 9)

Le débouillissage ne provoque aucune modification sensible du spectre en ce qui concerne les pics pris individuellement, ou les massifs qu'ils constituent.

On note seulement la moindre importance prise par le pic des $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ à 1720 cm^{-1} par rapport au reste du spectre et la transformation en pic à 1660 cm^{-1} de ce qui n'était qu'un épaulement dans le spectre de la lignine extraite du jute écru. Il pourrait s'agir de différences dans la formation de cétones en α ou β du cycle benzénique.

Le premier traitement chlorite modifie principalement l'importance des pics les uns par rapport aux autres. La matière s'enrichit en groupes C = O, tandis qu'elle s'appauvrit en structures aromatiques (pics des C = C à 1500 et 1590 cm^{-1}) ou en chaînes latérales insaturées. Les liaisons faisant intervenir de l'oxygène semblent assez profondément affectées (massif entre 1000 et 1400 cm^{-1}).

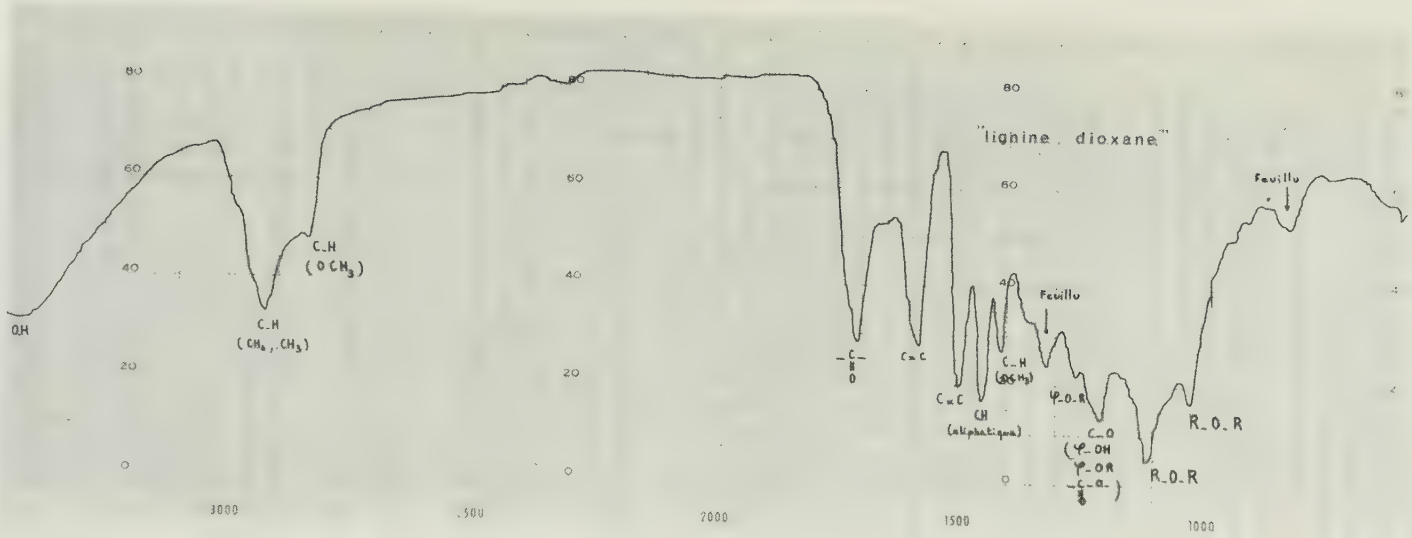


Fig. 8 — Longueur d'ondes en μ — Fréquence en cm^{-1}

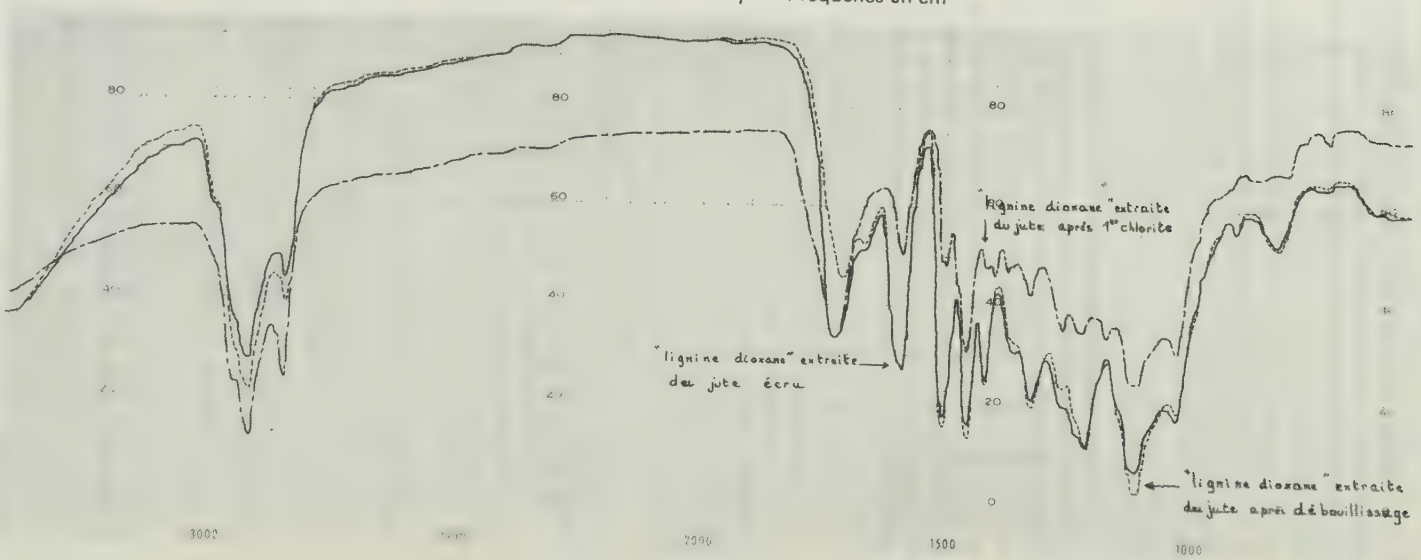


Fig. 9 — Longueur d'ondes en μ — Fréquence en cm^{-1}

5.4 – Conclusion

L'extraction de la lignine par le dioxane chlorhydrique entraîne des altérations de la macromolécule de lignine qui se traduisent par l'apparition de composés de structures plus simples.

L'examen de produits purs proches de ceux-ci, utilisés comme produits de référence, avant et après leur exposition aux UV, n'a généralement pas permis de préciser l'influence de ce rayonnement sur la lignine extraite et sur la fibre proprement dite.

En revanche, l'action d'un traitement de délignification se traduit par des modifications assez sensibles du spectre IR de la lignine extraite, postérieurement à ce traitement, par le dioxane. La délignification affecte principalement les structures qui mettent en jeu des liaisons C – O et provoque une diminution de l'importance des structures benzéniques. Le processus de délignification utilisé au cours de cette étude ne consiste donc pas seulement en une extraction de matière, il se traduit également par des modifications de la partie de la lignine restée en place dans la fibre.

6 – CONCLUSION

Toutes les observations réalisées, tant sur le plan de la structure des fibres que sur celui de leurs propriétés physiques et chimiques, montrent que deux périodes apparaissent nettement au cours d'une délignification.

Pendant les premières phases de celle-ci, la dégradation des fibres évolue lentement. Ensuite, brusquement on enregistre simultanément la chute du taux de lignine et de la résistance mécanique. En même temps, l'observation microscopique montre la disparition totale de tout agent de cohésion entre les cellules unitaires. Or, c'est à ce moment seulement que la solidité à la lumière est considérablement améliorée.

Il apparaît donc que l'agent blanchissant attaque, en premier lieu, les lamelles de la couche de cellules extérieure au faisceau. Finalement, ces cellules se détachent complètement libérant un faisceau plus petit mais encore compact. Ce mode de réaction explique le nombre important d'opérations nécessaires pour parvenir à la délignification complète et confirme les limites d'un processus de blanchiment, quel qu'il soit, au regard du but recherché : la neutralisation du rôle nocif de la lignine. Toute tentative de réaliser un blanchiment parfait, tout en étant limité à la partie extérieure des faisceaux, sans que leur taille soit diminuée, est difficilement réalisable.

Tout blanchiment assorti d'une délignification se fait aux dépens de la cohésion de la matière, c'est-à-dire de sa résistance mécanique. Toutefois, il est possible de trouver un compromis entre le gain de solidité à la lumière et cette perte de résistance. Nous essaierons donc d'adapter en ce sens au stade pilote les essais de laboratoire.

*

TROISIEME PARTIE

PROTECTION DE LA FIBRE CONTRE LES EFFETS DE LA LUMIERE PAR ACTION IN SITU

1 — IMPORTANCE DES FONCTIONS HYDROXYLE DANS LE JUTE

Les structures phénoliques appartenant à la lignine jouent un rôle très important dans la création de groupes chromophores du type quinone liés au jaunissement. Bloquer les fonctions phénol est donc un moyen d'empêcher leur transformation.

Les essais de blocage chimique réalisés jusqu'à présent sur la fibre de jute s'adressent donc principalement aux fonctions hydroxyle, dont le dosage consiste précisément en un blocage par méthylation ou acétylation. Il faut toutefois remarquer que les résultats obtenus dépendent considérablement de la méthode utilisée pour le blocage. CALLOW et SPEAKMAN [15] montrent, par exemple, que si l'on part d'une fibre de jute, dont la teneur en groupes méthoxyle, évaluée par la méthode VJEBOCK et BRECHER [95], est initialement de 3,8 %, et si l'on applique à cette fibre différents procédés de méthylation (par le sulfate de diméthyle $(CH_3)_2\ SO_4$ ou par le diazométhane $CH_2\ N_2$), la teneur en OCH_3 de la fibre traitée varie, selon la méthode de blocage utilisée, entre 4,9 % et 12,3 %. De même, si on acétyle le jute à l'aide d'un mélange à base d'anhydride acétique, le dosage des groupes acétyle après blocage donne des chiffres qui varient entre 18,2 et 23,2 %, alors que la teneur initiale était de 6,0 %. On peut également envisager d'effectuer un blocage par tosylation en s'inspirant d'une méthode de dosage utilisée par FREUDENBERG [111, 112] pour différencier les groupes hydroxyle de la lignine.

Nous avons suivi une autre voie qui consiste à faire jouer aux fonctions phénoliques de la lignine le rôle important qu'elles remplissent dans la chimie des colorants.

Puisque les divers constituants d'une fibre ne sont pas simplement juxtaposés mais participent à différentes liaisons, l'isolation de l'un d'entre eux entraîne des modifications importantes de la structure. Dès lors, les conclusions résultant d'essais effectués sur une lignine d'extraction ne sauraient être étendues à la lignine in situ pour juger du comportement de la fibre d'origine. Nous ne développerons donc ici que les essais réalisés sur fibre.

2 — CREATION IN SITU DE SUBSTANCES COLOREES

2.1 — Principe

On peut ainsi envisager la synthèse de complexes colorés à partir des structures phénoliques appartenant à la macromolécule de lignine. Le blocage corrélatif des fonctions phénol devrait conférer aux fibres, ainsi teintes, une bonne stabilité à la lumière. Compte tenu de la diversité des matières ligneuses étudiées et des méthodes de dosage utilisées, le nombre des groupes hydroxyles phénoliques est généralement estimé à 0,2 — 0,7 fois celui des groupes méthoxyles [8 e]. Dans la fabrication des colorants, les phénols interviennent notamment en tant qu'agent de copulation avec le sel de diazonium d'un composé aminé.

Deux voies s'ouvrent donc théoriquement à nous :

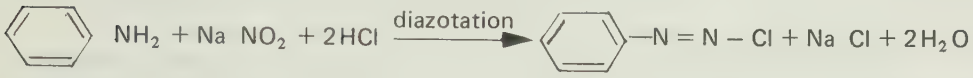
— faire réagir un sel de diazonium déterminé, en solution, avec les fonctions phénol libres de la macromolécule de lignine

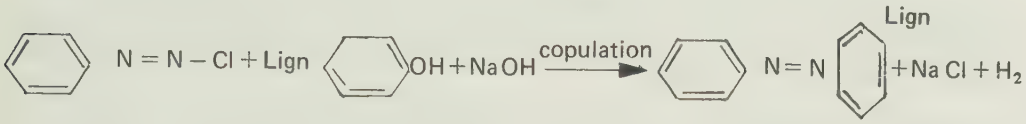
— introduire dans celle-ci des fonctions amine pour les faire copuler à l'état de sel de diazonium avec un composé phénolique déterminé.

2.2 – Utilisation de la lignine en tant qu'agent de copulation à caractère phénolique

2.2.1 – Principe

Le sel de diazonium choisi est celui de l'aniline [113]





2.2.2 – Application au cas du jute

a) FIBRES DE JUTE ÉCRU

On place des fibres dans des solutions de NaOH à 1 – 5 et 10 % refroidies sur de la glace pilée et on y verse lentement la solution de diazoïque. Quelle que soit la concentration en NaOH, les fibres se colorent immédiatement en rouge. On laisse la réaction se poursuivre pendant 1 h à froid. On rince ensuite abondamment les fibres à l'eau distillée. Après séchage à l'air libre et à température ordinaire, les fibres présentent une forte détérioration et une coloration assez hétérogène. Les mêmes constatations s'appliquent aux essais réalisés sur fil de jute. Il semble que la seule partie des fibres qui soit colorée soit celle qui est en contact direct avec le réactif.

b) FIBRES DE JUTE A DIFFERENTS DEGRÉS DE DÉLIGNIFICATION

L'examen en microscopie optique de coupes de fibres ainsi traitées montre que la réaction se limite aux cellules constituant la couche périphérique des faisceaux. A un stade de délignification avancée, les cellules individualisées ne réagissent que très faiblement à l'action du sel de diazonium. Ceci vérifie les observations expérimentales suivantes : lorsqu'on immerge les fibres dans la solution de sel de diazonium, elles prennent instantanément une couleur rouge intense, quel que soit leur degré de délignification. Mais dans le cas de fibres complètement délignifiées, les rinçages ultérieurs font disparaître totalement la couleur rouge.

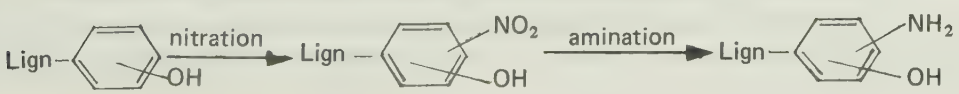
Conformément à l'hypothèse de départ, la lignine est nécessaire pour qu'il y ait réaction avec la fibre, ne serait-ce qu'à la partie de celle-ci la plus accessible au réactif.

2.2.3 – Résultats

Lorsqu'on expose des fibres ainsi traitées aux UV ou au Xenotest, on assiste à une décoloration rapide du diazoïque. Ceci peut naturellement résulter de la mauvaise stabilité à la lumière du composé bâti sur l'aniline et, peut être d'autres dérivés aminés donneraient-ils des composés plus stables à la lumière. Néanmoins, s'ils ne pénètrent pas davantage dans la structure de la matière, leur effet protecteur ne sera pas accru en raison de l'abrasion qui a tendance à éliminer les fibres les plus extérieures à un fil ou à un tissu de jute.

Cette étude nous a permis de montrer la mauvaise réactivité du support fibreux vis-à-vis de ce type de réaction ; ceci est dû à la compacité de la structure et à l'encombrement stérique des molécules que l'on cherche à faire réagir : en effet, lors de la copulation des sels de diazonium avec des phénols, le groupement diazoïque se fixe préférentiellement en position para par rapport au groupement hydroxyle. Si cette position est occupée, la réaction peut se faire en ortho. Or, le schéma constitutionnel proposé par FREUDENBERG montre que bien peu de ces positions favorables sont disponibles dans la lignine.

2.3 – Utilisation de la lignine comme support d'un sel de diazonium



Puis diazotation et copulation avec une autre molécule de phénol. Ce schéma suppose que les réactions préalables de nitration et d'amination de la lignine in situ ne soient pas destructrices vis-à-vis des fibres de jute. Or, les méthodes proposées jusqu'à présent pour produire directement à partir d'une matière lignocellulosique la lignine sous forme nitrée ne laissent pas celle-ci à sa place dans la structure fibreuse. La réaction de nitration s'accompagne d'une extraction [114].

LEWIN et EPSTEIN [115, 116] constatent qu'il y a nitration instantanée de tous les constituants et que la dissolution de la lignine nitrée s'accompagne de celle d'une fraction des carbohydrates. Ceci leur paraît lié à la rupture du pont ester établi entre les groupes carboxyle des hémicelluloses et les groupes hydroxyle primaire ou secondaire de la cellulose. Il y a aussi dépolymérisation de la cellulose.

Dans ces conditions, il paraît difficile d'envisager de poursuivre la réalisation du schéma réactionnel théorique.

3 — CONCLUSION

La réalisation pratique de l'hypothèse de travail visant à bâtir in situ, sur les fonctions phénol de la lignine, des composés colorés, stabilisant celle-ci vis-à-vis de la lumière, se heurte à de grandes difficultés lorsqu'on doit préserver les caractéristiques textiles de la matière. La compacité de la structure gêne la pénétration des réactifs et donc la mise en contact, dans ce milieu hétérogène, des fonctions chimiques devant participer à des réactions qui s'appliquent aux fonctions très accessibles de substances en solution. L'interdépendance des divers constituants de la fibre est telle, que toute tentative pour réaliser des conditions de réaction optimales vis-à-vis de la lignine affecte la fibre tout entière.

*

QUATRIEME PARTIE

ESSAIS PILOTES

Dans le cas de la filasse et du fil, l'appareil qui a été utilisé est un autoclave à circulation de bain. Les traitements sur tissu ont été effectués en jigger.

1 — ESSAIS SUR BOURRE

1.1 — Mode opératoire

1.1.1 — Matière

La filasse est disposée dans le panier de l'autoclave le plus régulièrement possible, pour éviter de créer des zones préférentielles de passage de la solution. Le rapport de bain, de l'ordre de 10/1, est imposé par la contenance de l'autoclave (12,6 l) et par la quantité de matière introduite, limitée par le tassement (1,2 kg).

1.1.2 — Traitements réalisés

Essai A : on utilise les mêmes concentrations qu'au laboratoire, sans tenir compte de la différence de valeur du rapport de bain.

- Solution de soude à 10 g/l

L'eau est préchauffée à 70°C avant introduction de la soude. Après mise en contact de la solution et de la matière, la température est portée rapidement à 90°C et maintenue à cette valeur pendant 1 h.

• Solution de chlorite de sodium à 3 g/l, tamponnée à pH 4,5.

Du nitrate de sodium est ajouté à raison de 5 g/l pour éviter l'attaque de l'acier inoxydable par le chlorite. La programmation prévoit une montée en température en 1 h, puis un palier à 90°C pendant 1 h également.

• Solution de sulfite de sodium (20 g/l, pH 9).

Elle est préparée avec de l'eau préchauffée à 70°C. La température est portée ensuite rapidement à 90°C et maintenue pendant 1 h.

Après chaque phase du traitement, un prélèvement permet de déterminer le degré de blanc atteint, la résistance à la lumière et la teneur en lignine sulfurique. Il faut 4 traitements de délignification pour obtenir une matière possédant des qualités analogues à celles obtenues au laboratoire au bout de 3 traitements.

Essai B : il faut parvenir à une meilleure efficacité jointe, éventuellement, à une certaine simplification. Deux échantillons, dont l'un a subi un débouillissage préalable, sont soumis à deux délignifications successives. La concentration de la solution de chlorite est portée à 10 g/l, tandis que la concentration de la solution de sulfite est maintenue à 20 g/l. Les fibres sont parfaitement blanches après ces deux délignifications, qu'il y ait eu ou non débouillissage. Mais la stabilité à la lumière de la matière débouillie est meilleure. Comme toujours, celle-ci est liée à la disparition presque totale de la lignine.

1.2 — Conclusion — Exploitations industrielles possibles

La filasse blanchie est stable à la lumière et conserve un aspect fibreux. Ces paquets de fibres s'agglomèrent lors du séchage et il est difficile de les séparer mécaniquement à la cardeuse. Le fait de partir d'une mèche de banc à broches déjà légèrement tordue à la place de filasse brute, apporte peu d'amélioration. Ceci rend impossible tout essai de microfilature.

Par contre, on a pu fabriquer une nappe de non tissé par aiguilletage (aiguilleteuse Asselin du Centre de Recherches de l'ITF-Nord). La nappe obtenue a une épaisseur de 3 mm et présente une bonne tenue au toucher et une solidité satisfaisante, tant sur le plan mécanique que coloristique.

D'autres moyens d'utilisation de la matière blanchie sont théoriquement possibles.

— Application du procédé BOPTEX [117]. Ce procédé de fabrication d'un fil composite peut se résumer de la façon suivante : un fil mono ou multifilament assure la continuité et la résistance du produit fini. Ce fil est incorporé à un polymère produit par extrusion. Celui-ci sert de liant entre l'âme du fil et les fibres courtes ultérieurement déposées en périphérie, qui seront responsables de l'aspect du produit fini.

— Fabrication de pâte pour rayonne [118].

2 — ESSAIS SUR FIL

2.1 — Mode opératoire

Nous vérifierons, dans cet essai, l'importance de la concentration de la solution alcaline de débouillissage.

Deux bobines de fil identiques sont débouillies séparément, l'une avec une solution de NaOH à 10 g/l, l'autre avec une solution à 1 g/l.

Elles sont ensuite replacées dans l'autoclave pour subir simultanément les traitements de délignification. Cette façon de procéder élimine l'influence de tous les paramètres autres que la concentration en soude.

Les concentrations sont les suivantes pour un rapport de bain de 8,5/1 :

— première délignification : chlorite 10 g/l, sulfite 20 g/l
— deuxième délignification : chlorite 15 g/l, sulfite 20 g/l

L'épuisement des bains de chlorite est très bon puisque la concentration passe de

— 10 à 0,2 g/l soit 98 %
— 15 à 1,5 g/l soit 90 %

2.2 – Résultats

A la fin de la deuxième délignification, la résistance mécanique des fils mouillés est mauvaise. Mais, après séchage, on peut débobiner presque normalement à la vitesse habituelle du bobinoir (500 m/mn).

Les caractéristiques technologiques des fils sont portées au Tableau III.

TABLEAU III

	écru	débouilli 10 g/l	débouilli 1 g/l
Résistance en kg	2,8	1,0	1,7
en %	100	36	61
Titre en g/m	0,28	0,19	0,21
en %	100	68	75
Numéro métrique	3,6	5,3	4,7
R. km (longueur de rupture en km)	10	5,3	8,1
en %	100	53	81

La résistance kilométrique (R. km) permet de comparer les fils écrus et blanchis en tenant compte du fait que les traitements ont diminué le titre du fil. Sur ce plan, le fil ayant seulement subi un débouillissage à 1 g/l est plus satisfaisant.

Sur le plan de la solidité à la lumière, il n'y a par contre aucune différence entre les deux fils. Tous deux résistent parfaitement à une exposition de 192 h au Xenotest, ce qui correspond à une solidité lumière de 6, donc à un bon résultat.

3 – ESSAIS SUR TISSU

3.1 – Mode opératoire

Les traitements sont effectués en jigger sur toile écrue (cs 380).

Essai A : le débouillissage par une solution de NaOH à 10 g/l est combiné avec un désensimage avec du Lanaryl NA à raison de 5 g/l de solution.

– Première délignification

Solution de chlorite à 3 g/l tamponnée à pH 4,5
Solution de sulfite à 20 g/l

– Deuxième délignification

Mêmes concentrations, mais le rapport de bain passe de 12/1 à 22/1 après un prélèvement, de sorte que les quantités de réactifs disponibles par kg de tissu sont plus élevées.

Les quantités de chlorite mises en oeuvre ne sont qu'imparfaitement utilisées, puisque les épuisements sont respectivement les suivants : 79 et 34 %.

Au terme de ces deux délignifications, le tissu n'est pas parfaitement blanc, mais il ne peut en subir une troisième sans perdre par trop sa solidité au mouillé.

Essai B : une concentration plus énergique en chlorite est utilisée afin de limiter le nombre des passages en jigger qui imposent aux fibres des contraintes mécaniques très dures.

Pour les mêmes raisons, on supprime le débouillissage.

Les concentrations, associées à un rapport de bain de 22/1 sont les suivantes :

– solution de chlorite à 10 g/l
– solution de sulfite à 20 g/l

3.2 — Analyse de la matière

Les résultats de l'analyse chimique montrent que le tissu qui résulte de l'essai B est légèrement moins dégradé. Ces résultats sont confirmés par les mesures de résistance à l'éclatement au sec et au mouillé et des caractéristiques optiques de ces tissus : solidité à la lumière par exposition au Xenotest et valeur du degré de blanc.

Le tissu le moins dégradé est plus résistant mécaniquement mais il est moins blanc et moins solide à la lumière (Tableau IV).

3.3 — Essais de consolidation

Il est possible d'améliorer la résistance mécanique d'un tissu dégradé par un traitement industriel en appliquant un produit d'enduction ou des produits de collage des fibres tels que des liants pour non tissé. Dans la plupart des cas, les substances utilisables n'apportent pas en supplément une protection contre les radiations actiniques.

Nous avons obtenu un résultat satisfaisant sur le plan de la stabilité à la lumière lorsque le produit d'enduction est un polyamide soluble (technyl z 19 901 RPT). Nous avons utilisé un mélange alcool éthylique/eau (80/20) pour diluer la préparation commerciale. La pâte fluide obtenue est déposée sur le tissu au moyen d'une râcle. Nous avons constaté que l'enduction provoquait une augmentation de la rigidité due à une imprégnation des fibres.

3.4 — Conclusion

Les tissus traités en jigger au cours de ces essais accusent une forte perte de résistance. Une enduction avec un produit à base de polyamide permet d'y remédier et de protéger la matière contre l'action de la lumière. Avec de tels produits, le tissu acquiert une rigidité qui limite son utilisation mais il est possible d'envisager l'emploi d'autres substances moins rigidifiantes.

4 — CONCLUSION

Les essais effectués sur équipement pilote donnent des résultats en accord avec ceux qui ont été obtenus au laboratoire. Quel que soit, au départ, le degré d'élaboration de la matière filasse, fil, tissu, nous avons pu obtenir dans certaines conditions de traitement des produits présentant une stabilité à la lumière satisfaisante, associée à un bon degré de blanc. En outre, le caractère fibreux de la matière est bien conservé. A partir de la matière de départ, la moins élaborée, la filasse, on peut envisager des modes de transformations qui ouvrent de nouveaux débouchés : non tissé par voie textile. Dans le cas de fil ou de tissu, le produit blanchi accuse une perte de résistance peu compatible avec les qualités généralement requises de ces matériaux pour les circuits de transformation traditionnels. Il est cependant possible d'envisager d'appliquer, aux articles dégradés mécaniquement, des liants (pour non tissés par voie papetière) ou des produits d'enduction, dont certains présentent, en outre, des propriétés anti-actiniques.

*

TABLEAU IV

PROPRIETES CARACTERISTIQUES DES TISSUS ECRUS ET BLANCHIS

Traitements	Matière résiduelle par rapport au tissu de départ	Lignine sulfurique		Pentosanes		Résistance à l'éclatement				Solidité à la lumière Xénotest 192 h	Degré de blanc
						Au sec		Au mouillé			
		% de la matière résiduelle	% du tissu de départ	% de la matière résiduelle	% du tissu de départ	kg	/tissu de départ	kg	/tissu de départ		
Tissu initial	100	12,3	12,3	14,6	14,6	18,4	100	14	100	1	
1er essai (A) Débouillissage R = 12/1 1er chlorite 3 g par litre 1er sulfite 20 g par litre R = 22/1 2ème chlorite 3 g par litre 2ème sulfite 20 g par litre	70 65	10,3 4,9	7,2 3,2	13,9 13,2	9,7 8,6	- 7,8	- 42	- 1,3	- 9	- 3	38,7 53,5
2ème essai (B) R = 22/1 1er chlorite 10 g par litre 2ème sulfite 20 g par litre	67	5,4	3,6	13,3	8,9	9,1	50	1,2	8	2	50,2

CONCLUSION GENERALE

L'objectif initial du présent travail a été d'étudier les causes du phénomène de jaunissement rapide du jute à l'état initial ou déjà blanchi, sous l'action de la lumière. Il convenait, plus précisément d'élucider le rôle de la lignine dans ce phénomène. Un autre objectif a été de mettre au point des processus de traitements, si possible à l'échelle industrielle, pour lutter contre ce défaut.

En appliquant à la fibre de jute un traitement de délignification, nous avons obtenu une matière blanche qui, malgré une absence complète de lignine, conservait un aspect fibreux et présentait une résistance mécanique notable. En outre, la blancheur de cette matière persistait même après des temps d'insolation artificielle considérables. De tels résultats, fort compréhensibles dans le cas du lin, dont la cellule individuelle de base présente une longueur moyenne de plusieurs centimètres, s'expliquaient moins bien dans le cas du jute où la longueur des cellules unitaires dépasse rarement 2 mm.

Nous avons examiné l'évolution, au cours de ce traitement de délignification, des propriétés chimiques et morphologiques des fibres et celle de leur comportement à la lumière. L'étude morphologique montre que la délignification ne s'applique pas de manière homogène à l'ensemble structural constitué par un faisceau de fibres : elle affecte principalement la couronne de cellules situées en périphérie. Au cours des diverses phases du traitement, ces cellules se détachent individuellement, libérant un faisceau de plus petite taille, mais dont la structure n'est que modérément altérée. Ainsi s'explique le fait que les premières phases du traitement n'améliorent pas sensiblement la résistance de la matière à l'action de la lumière. Ceci n'est obtenu qu'en fin de traitement, alors que la matière est totalement délignifiée.

Les études structurales effectuées sur des fibres totalement délignifiées n'ont pas révélé la présence d'un ciment intercellulaire. Pourtant, la matière est encore cohérente. On peut faire un rapprochement entre la résistance du jute délignifié et la résistance du papier, laquelle résulte d'interactions hydrogène entre les chaînes de cellulose de la surface des cellules de la pâte à papier raffinée.

En partant de filasse à l'état brut, nous avons pu obtenir une matière – stable à la lumière – transformable par aiguilletage en une nappe de non tissé, ce qui peut ouvrir à la fibre de jute les perspectives d'un nouveau marché. Quelques tentatives d'application du même procédé de blanchiment à une matière première plus élaborée – fil ou tissu – ont donné au stade pilote, des résultats moins satisfaisants en fonction des limites à respecter en ce qui concerne la résistance du produit fini. Ceci est à rapprocher du fait que lorsqu'on travaille en laboratoire, la matière n'est pas soumise à des efforts, elle est délignifiée sans déplacement des cellules. Ce n'est généralement pas le cas dans une installation industrielle, sauf lorsqu'un appareil à circulation de bain est utilisée.

Une autre voie consiste à trouver des moyens d'action contre le jaunissement qui n'affecteraient pas la structure du matériau.

Nous avons pensé mettre à profit le rôle joué par les fonctions phénoliques, incriminées dans le jaunissement, dans la chimie des colorants. Les essais que nous avons effectués tendaient à créer des composés colorés à partir des fonctions phénoliques de la lignine restée en place dans la structure de la fibre. Le but à atteindre était double : supprimer toute possibilité de transformation ultérieure des fonctions phénol en fonctions quinone et colorer les fibres de façon permanente. Ces tentatives n'ont pas donné le résultat attendu en raison du manque d'accessibilité des fonctions chimiques de la lignine à mettre en jeu et aussi de l'agressivité des conditions opératoires à mettre en oeuvre : température, pH, etc. Il a été, dans ces conditions, impossible d'obtenir des fibres présentant une résistance mécanique satisfaisante et une bonne stabilité à la lumière.

Cette étude montre combien il est difficile de réaliser sur une matière textile naturelle telle que le jute – tout en restant dans les limites étroites imposées par les caractéristiques technologiques et par le faible prix d'achat de la matière première – des traitements qui soient suffisamment efficaces pour neutraliser l'action de la lignine.

Manuscrit reçu en Janvier 1975

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] MATTHEWS J.M. — TEXT. FIBERS, 5ème Edition 1947, John Wiley and Son New-York, pp. 305-368.

[2] LOURD J. — QUE SAIS-JE ? n° 1108, PUF 1964.

[3] LEWIN M. — TAPPI, Vol. 41, 8, 1958, p. 403.

[4] SOUKAR, BRYDEN — J. OF TEXT. INST., 46, 8, 1955, p. T. 522.

[5] SARKAR P.B. — INDIAN TEXT. J., 58, 145, 1947.

[6] SEN M.K., HERMANS P.H. — REC. TRAV. CHIM., 68, 1949, p. 1079.

[7] SARKAR P.B., MAZUMDAR A.K. — TEXT. RES. J., 25, 1955, p. 1016.

[8] BRAUNS D.A. — The Chemistry of lignine (supplement) ; Acad. Press. New-York and London, 1960 : a) p. 630 ; b) P. 553 ; c) p. 62 ; d) p. 219 ; e) p. 244.

[9] MEREWETHER J.W.T. — HOLZFORSCHUNG, 26, 1, pp. 11-18 ; 26, 5 pp. 180-185 ; 26, 6, pp. 193-197, Année 1972.

[10] HARTLEY — PHYTOCHEMISTRY, 12, 3, 1973, pp. 661-665.

[11] KLEINERT T.N. HOLZFORSCHUNG, 21, 3, 1967, pp. 77-81.

[12] LUDTKE M. — HOLZFORSCHUNG, 15, 5, pp. 141-150 ; 15, 6, pp. 161-168, année 1961 ; 16, 5, pp. 129-134, année 1962.

[13] BOT. A.C.W.C., VAN VRESSWIJK A.C. — POLYTECHNISCH WEEKBLAD, 29, 37, p. 584 ; 29, 38, p. 600, année 1935.

[14] McMILLAN W.G., BHATTACHERJEE H.P. — J. OF TEXT. INST., 45, 9, 1954, pp. T700-T702.

[15] CALLOW H.J., SPEAKMAN J.B. — J. OF SOC. DYERS AND COLOURIST, 65, 12, 1949, pp. 758-763.

[16] BEELIK A., HAMILTON J.K. — DAS PAPIER 13, 1959, p. 77 ; J. OF ORGANIC CHEMISTRY, 26, 1961, p. 5074.

[17] KLEINERT T.N., MARRACCINI L.N. — SVENSK PAPERSTIDNING, 69, 5, 1966, pp. 159-160.

[18] KLEINERT T.N. — HOLZFORSCHUNG UND HOLZVERWERKUNG, Heft 6, 1969.

[19] DERMINOT J. — Communication interne (ITF Boulogne).

[20] Communication interne (ITF Boulogne).

[21] FORMAN L.V. — PAPER TRADE J., 111, 21, 1940, pp. 34-40.

[22] LEARY G.J. — NATURE, 217, 5129, 1968, pp. 672-673 ; TAPPI, 50, 1, 1967, pp. 17-19 ; 61, 6, 1968, pp. 257-260.

[23] PEILL P.L.D. — NATURE, 158, 1946, p. 554.

[24] KLEINERT T.N. — DAS PAPIER, 24, 9, 1970, pp. 563-566.

[25] KLEINERT T.N. — DAS PAPIER, 24, 4, 1970, pp. 207-208.

[26] ARTHUR J.C., HINOJOSA J.R., HINOJOSA O. — J. OF POLYMER SC., part C, 36, 1971, pp. 53-71.

[27] KLEINERT T.N., MARRACCINI L.M. — SVENSK PAPPERSTIDNING, 65, 4, 1962, p. 126.

[28] KLEINERT T.N. — LENZINGER BERICHTE, 25, 1968, pp. 33-40.

[29] EGERTON G.S., ATTLE E., GUIRGUIS F., RATHOR M.A. — J. OF SOC. DYERS AND COLOURIST, 79, 2, 1963, pp. 49-55.

[30] EGERTON G.S. — J. OF SOC. DYERS AND COLOURIST, 65, 12, 1949, pp. 764-780.

[31] LITTLE A.H. — J. OF SOC. DYERS AND COLOURIST, 80, 10, 1964, pp. 527-534.

[32] RICHTER G.A., WELLE F.L. — TAPPI, 39, 8, 1956, pp. 603-608.

[33] SPINNER I.H. — TAPPI, 45, 6, 1962, pp. 495-514.

[34] KLEINERT T.N., MARRACCINI L.M. — SVENSK PAPPERSTIDNING, 66, 6, 1963, p. 189.

[35] GIERTZ H.W., McPHERSON J. — SVENSK PAPPERSTIDNING, 59, 1956, p. 93.

[36] RAPSON W.H., HAKIM K.A. — PULPAND PAPER MAG OF CAN., 58, 8, 1957, p. 151.

[37] RAPSON W.H., ANDERSON C.B., KING G.K. — TAPPI, 41, 8, 1958, pp. 442-447.

[38] ELLEFSEN O., VARDHEIM S.V. — NORSK SKOGINDUSTRI, 11, 1958, p. 438.

[39] RIECHE A. – ANGEW. CHEM., 51, 1938, p. 707.
[40] SIHTOLA H., ANTHONI B., VIRKOLA N.E., HENTOLA Y., PALENIUS I. – PAPER AND TIMBER (Finland), 40, 1958, p. 579.
[41] SIHTOLA H., VIRKOLA N.E., HENTOLA Y. – PAPER AND TIMBER (Finland), 40, 1958, p. 627.
[42] KLEINERT T.N., MARRACCINI L.M. – SVENSK PAPPERSTIDNING, 69, 3, 1966, pp. 69-71.
[43] LEWIN M. – TEXT. RES. J., 35, 11, 1965, pp. 979-985.
[44] GIERTZ H.W. – SVENSK PAPPERSTIDNING, 48, 1945, p. 317.
[45] VAN NEDERVEEN G., VAN ROYEN A.H.H. – DAS PAPIER, 9, 1955, p. 463.
[46] RIDGE B.P., LITTLE A.H., WHARTON J. – J. OF TEXT. INST., 35, 1944, pp. T95-T116.
[47] ITC REPORT, 1973, pp. 3-6.
[48] RUCKNER K.H. – MELL. TEXTILB., 9, 1970, pp. 1085-1088.
[49] BOUVER J., LHOSTE P. – BREVET n° 1 501 809 D 061, Octobre 1967.
[50] BREVET n° 1 469 404 D 061, Février 1967.
[51] SEN GUPTA A.B., MAJUMDAR S.K. – BREVET n° 1 589 044 D 061, Mars 1970.
[52] CYROT J. – Compte rendu COMM. TECHN. JUTE, Mars 1967 et Juin 1968.
[53] CRT-ARMENTIERES – Compte rendu COMM. TECHN. JUTE, Janvier 1972.
[54] PEILL P.L.D. – NATURE, 158, 1946, p. 554.
[55] JUTE CHRON., 3, 2, 1968, p. 32.
[56] COLEMAN R.A., PEACOCK W.H. – TEXT. RES. J., 28, 9, pp. 784-791.
[57] GINGRAS B.A., COONEY J.D., BAYLEY C.H. – TEXT. RES. J., 34, 12, 1964, pp. 1086-1090.
[58] GANTZ G.M., SUMMER W.G. – TEXT. RES. J., 27, 3, 1957, pp. 244-251.
[59] HEAD F.S.H., LUND G. – J. OF SOC. DYERS AND COLOURIST, 1969, pp. 61-65 ; 1973, pp. 86-88.
[60] PINAZZI C.P., FERNANDEZ A. – DIE MAKROMOLECULARE CHEMIE, 167, pp. 147-154 ; 168 pp. 19-26, année 1973.
[61] CALLOW J. – J. TEST. INST., 41, 10, 1950, pp. T404-T406.
[62] SARKAR P.B. – NATURE, 157, 3989, 1946, p. 486.
[63] SARKAR P.B., CHATTERJEE H., MAZUMDAR A.K., PAL K.B. – J. OF SOC. DYERS AND COLOURIST, 63, 7, 1947.
[64] PATRO P.S. – TEXT. DYER AND PRINTER, 4, 8, 1971, pp. 57-62 ; 1973, pp. 42-55.
[65] JACQUEMART J. – TEINTEX, 2, p.79 ; 3, p. 163, année 1963 ; COULEURS, 53, 1964.
[66] BONTE E. – BULL. ITF, 24, 149, 1970, pp. 637-670.
[67] BOSSUYT V. – THESE Faculté de Lille, Juillet 1941.
[68] PARISOT A., LEIBER D., TOPIN O. – BULL. ITF, 71, 1957.
[69] McMILLAN W.G., SEN GUPTA A.B., MAJUMDAR S.K. – J. TEXT. INST. 45, 9, 1954, pp. T703-T715.
[70] HEUDE M., BOSSUYT V. – BULL. ITF, 85, 1959, pp. 101-117.
[71] BHATTACHARJEE H.P., CALLOW H.J. – J. TEXT. INST. 43, 2, 1952, pp. T53-T59.
[72] BANBAJI S. – TEXT. RES. J., 30, 10, 1960.
[73] LEWIN M., SHILOH M., BANBAJI S. – TEXT. RES. J., 29, 5, 1959.
[74] HEFTI – Thèse 1956.
[75] HEUDE M., BOSSUYT V. – BULL. ITF, 82, 1959, pp. 89-101.
[76] MEYBECK J., FREYTAG R., SLIPCEVIC-LEDIC J. – BULL. ITF, 18, 112, 1964, pp. 405-420.
[77] FISCHER K. – MELL. TEXTILB., 1973
[78] KOCHER F. – BULL. ITF, 31, 1952, pp. 19-90 ; 32, 1952, pp. 19-103.
[79] GIANOLA G. – THESE Faculté de Strasbourg, 1959.
[80] LINDGREN B.O., NILSSON T. – SVENSK PAPPERSTIDNING, 5, 1972.
[81] LENGAGNE M.E. – BULL. SCIEN. ITF, 3, 12, 4ème trimestre 1974, pp. 305-319.

[82] ROUDIER A., CHENE M., MONZIE P. – BULL. ATIP, 4, 1958.

[83] DUCLAUX J., CHAMPETIER G. – Traité de Chimie Organique, GRIGNARD, Tome 8, Fasc. 2, p. 697.

[84] DOREE CH. – Les méthodes de la chimie de la cellulose, DUNOD, 1969.

[85] BJORKMANN – SVENSK PAPPERSTIDNING, 60, 158, 1957.

[86] BRAND J. – J. OF CHROMATOGRAPHY, 21, 3, 1966, pp. 424-429.

[87] NAVEAU H.P. – CANAD. J. OF CHEMISTRY, 46, 1968, pp. 1893-1902.

[88] BOLKSER H.L., TERASHIMA N. – Lignin structure and reactions. Advances in chemistry series 59, AMERICAN CHEMISTRY SOC., 1966, p. 110.

[89] O'CONNOR R.T., DUPRE E.F., MITCHAM D. – TEXT. RES. J., 28, 1958, pp. 282-392.

[90] HUMMEL D.O. – MELL. TEXTILCHEMIE, 4, pp. 108-121 ; 5, pp. 139-145, année 1965.

[91] PARISOT A. – TEINTEX, 8, 1962.

[92] PARISOT A. – TEINTEX 24, 10, 1959, p. 689 ; TEXTILIS, 5, p.11 ; 6, p. 13, année 1959 ; BULL. ITF, 130, 1967, p. 205 ; 154, 1971, p. 345 ; IND. TEXTILE, 1008, 1972.

[93] PARISOT A., FRESCO A. – BULL. ITF, 48, 1954 ; 56, 1955.

[94] PARISOT A., CHAMPETIER G. – CHIMIE ET INDUSTRIE, 77, 6, 1957, p. 1317.

[95] VJEBOCK, BRECHER – BER. 63, 28, 3207, 1930.

[96] MONROCQ R., SOTTON M. – BULL. SCIEN. ITF, à paraître.

[97] FREY-WYSSLING, MUHLETHALER. – Ultra structural plant cytology. ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, 1965.

[98] HEPLER P.K., FOSKET D.E., NEWCOMB E.H. – AMER. J. BOT., 57, 1, 1970, pp. 85-96.

[99] WOOD J.R., GORING D.A.I. – J. OF MICROZCOPY, 100, part. 1, 1974, pp. 105-111.

[100] BOUTELJE – SVENSK PAPPERSTIDNING, 16, 1972, pp. 683-686.

[101] SACHS I.B., CLARK I.T., PEW J.C. – J. OF POLYMER SCI., Part C., 1963, pp. 203-212.

[102] ROUGIER M., VIAN B., GALLANT D., ROLAND J.C. – ANN. BIOL., Tome 12, Fasc. 1-2, 1973.

[103] PARISOT A., MEIMOUN D. – TEXT. RES. J., 39, 6, 1969.

[104] HEYN A.N.J. – J. CELL. BIOL. 29, 1966, pp. 181-197.

[105] STONE J.E., SCALLAN A.M., AHLGREN P.A.V. – TAPPI, 54, 9, 1971, p. 1527.

[106] HAGEGE R., JACQUEMART J., COINTRE J.C. – IND. TEXTILE, 1032, 1974.

[107] PERKINS R.M., CHANCE L.H., REEVES W.A. – AMER. DYESTUFF REP., 51, 16, 1962.

[108] CHOULET B., ROBERT A., PARIS N. – ATIP., 24, 6, 1970.

[109] KAWAMURA I., HIGUGHI T. – Chimie et Biochimie de la lignine, de la cellulose et des hémicelluloses. SYMPOSIUM DE GRENOBLE, Juillet 1964, p. 439.

[110] HIGUGHI T., BARNOUD F. – Chimie et biochimie de la lignine, de la cellulose et des hémicelluloses. SYMPOSIUM DE GRENOBLE, Juillet 1964, p. 259.

[111] FREUDENBERG K., HESS H. – LIEBIGS ANN., 448, 1, 121, 1926.

[112] FREUDENBERG K., DIETRICH – LIEBIGS ANN., 563, 146, 1949.

[113] FIERTZ H.E. – Opérations fondamentales de la chimie des colorants. ATINGER FRERES, Editeurs, 1921, p. 142.

[114] KURSCHNER – CELL. CHEM., 18, 21, 1940.

[115] LEWIN M., EPSTEIN J.A. – TAPPI, 41, 5, 1958, pp. 240-245 ; 42, 7, 1959, pp. 549-552 ; 43, 7, 1960, pp. 630-634.

[116] LEWIN M., EPSTEIN J.A. – TEXT. RES. J., 30, 7, 1960, pp. 521-523.

[117] LEWIN M., EPSTEIN J.A. – IND. TEXTILE, 1018, 1972, pp. 875-878.

[118] SAHA P.K., DASGUPTA P.C., MAZUMDAR A.K. – CELL. CHEM. TECHN., 7, 1, 1974, pp. 87-94.